

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

Zdravko Siketić

**SPEKTROSKOPIJA ELASTIČNO IZBIJENIH IONA**  
**MJERENJEM VREMENA PROLETA**

Doktorski rad

Predložen Fizičkom odsjeku  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu  
radi stjecanja akademskog stupnja  
doktora prirodnih znanosti (fizika)

**Zagreb**  
**2010.**

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova, Zavoda za eksperimentalnu fiziku Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu pod vodstvom dr. sc. Ivančice Bogdanović Radović, više znanstvene suradnice IRB-a, u sklopu Sveučilišnog dokorskog studija fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Posebno se zahvaljujem voditeljici dr. sc. Ivančici Bogdanović Radović na pomoći u svim fazama izrade ovog doktorskog rada.

Također se zahvaljujem djelatnicima Laboratorija za interakcije ionskih snopova Instituta Ruđer Bošković: Andriji Gajskome, Damiru Španji, Ivani Zamboni Mićanović, Ivi Božičević, Marku Karlušiću, Milku Jakšiću, Mladenu Bogovcu, Natku Skukanu, Stjepku Faziniću, Tončiju Tadiću, Željku Pastuoviću i Željku Periši koji su mi pomagali sve ove godine.

# SADRŽAJ

	SAŽETAK	VI
	ABSTRACT	VIII
1.	UVOD	1
2.	FIZIKALNE OSNOVE ANALIZE MATERIJALA POMOĆU IONIŠKIH SNOPOVA	3
2.1	Kinematika raspršenja	3
2.2	Vjerojatnost raspršenja	5
2.3	Međudjelovanje iona s materijom	7
3.	EKSPERIMENTALNA METODA TOF-ERDA	13
3.1	Ekspperimentalni postav za ERDA spektroskopiju i analiza energijskog spektra	13
3.2	Energijska i dubinska razlučivost za ERDA mjerenje	16
3.3	Upotreba detektora za mjerenje vremena proleta u ERDA spektroskopiji	18
3.4	TOF-ERDA spektrometar	20
4.	KONSTRUKCIJA I PRINCIP RADA VREMENSKIH STANICA	23
4.1	Izbijanje elektrona iz tanke ugljikove folije	23
4.2	Konstrukcija vremenske stanice	25
4.3	MCP detektor i izgled vremenskog signala	29
5.	KARAKTERISTIKE TOF-ERDA SPEKTROMETRA	32
5.1	Mjerenje intrinzične vremenske razlučivosti spektrometra	32
5.2	Masena razlučivost	38
5.3	Efikasnost TOF-ERDA spektrometra	41
5.4	Dubinska razlučivost TOF-ERDA spektrometra	45
6.	IZMJERENI TOF-ERDA SPEKTRI	52
6.1	Dubinsko profiliranje vodika TOF-ERDA spektroskopijom	52
6.2	Mjerenje nečistoća u tankim SiO <sub>2</sub> filmovima	66
6.3	Analiza višeslojnog AlN/TiN filma	71
6.4	Dubinski profil AlCuFeB slitine	76
7.	POZICIJSKI OSJETLJIV DETEKTOR I TOF-ERDA	79
7.1	Pozicijski osjetljiv mikrokanalni detektor (PS-MCP)	79
7.2	Pozicijski osjetljiva TOF-ERDA spektroskopija	85



8.	ZAKLJUČAK	90
9.	LITERATURA	92
10.	POPIS RADOVA	101
11.	ŽIVOTOPIS	104

# **SPEKTROSKOPIJA ELASTIČNO IZBIJENIH IONA MJERENJEM VREMENA PROLETA**

Zdravko Siketić

Institut Ruđer Bošković

## ***Sažetak***

Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (*engl.* Time-of-flight Elastic Recoil Detection Analysis, TOF-ERDA) je metoda koja se bazira na ozračavanju uzorka snopom teških iona (Cl, I, Au..), energija 1 MeV/A, te istovremenoj detekciji vremena proleta i energije iona izbijenih iz mete. Vremenski/energijski spektar pojedine vrste izbijenih atoma pretvara se u dubinski profil korištenjem poznatog gubitka energije po jedinici puta u materijalu. Mjerenjem vremena proleta različiti atomi osim po energiji odvajaju se i po masi pa se tako mogu dobiti dubinski profili svih elemenata u samo jednom mjerenju. Zbog velike zaustavne moći kako ulaznih tako i izbijenih iona ova metoda ima razlučivost od svega nekoliko nm pri samoj površini.

Osim izrade samog TOF-ERDA spektrometra u ovom radu napravljene su i bitne promjene spektrometra koje će omogućiti osjetljivo dubinsko profiliranje i najlakših elemenata (vodika i njegovih izotopa). Dobiveno je poboljšanje efikasnosti za faktor 4 u odnosu na dosadašnje postojeće sustave. Također, radi postizanja dubinske rezolucije od samo 1 nm napravljen je pozicijski osjetljiv detektor za kinematičku korekciju raspršenja. Korištenjem pozicijsko osjetljivog detektora, dobiveno je poboljšanje dubinske razlučivosti

pri površini za  $\sim 20\%$ . Još veća poboljšanja dubinske razlučivosti mogu se očekivati za veće prostorne kuteve.

Mjesto pohrane: Centralna knjižnica Fizike, Bijenička cesta 32

Ključne riječi: Elastično izbijanje iona, TOF-ERDA, Intrinzična vremenska razlučivost, Dubinska razlučivost, Masena razlučivost, Relativna efikasnost detekcije, LiF, Detekcija vodika, SIMNRA, FINLANDIA, CORTEO, Mikrokanalni detektor, Pozicijski osjetljiv detektor, Kinematička popravka

Mentor: Dr. sc. Ivančica Bogdanović Radović

Recenzenti: Prof. dr. sc. Damir Bosnar

Prof. dr. sc. Nils Paar

Dr. sc. Ivančica Bogdanović Radović

Datum: Svibanj 2010.

# **TIME OF FLIGHT ELASTIC RECOIL DETECTION ANALYSIS (TOF-ERDA)**

Zdravko Siketić

Ruder Bošković Institute

## ***Summary***

Time-of-flight Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA) is a spectroscopic method developed for measuring depth profiles and concentrations of elements in the unknown sample. Heavy ions (like Cl, I, Au..) with energies of 1 MeV/A are used for recoiling atoms from the target. Energy and time of flight of the recoiled atoms are measured in coincidence which enables us to separate all elements by energy and mass. Time/energy spectra are converted to depth profiles using known relation of energy loss by unit of length of the ions in the sample (stopping power). In comparison to conventional ERDA with a stopping foil in TOF-ERDA all elements can be separated and analyzed in a single measurement. Because of the high stopping power of the heavy ions depth resolution of few nm at the surface can be achieved for C, N and O.

TOF-ERDA spectrometer is constructed and modification of foils is performed in order to make it suitable for light element analysis (hydrogen isotopes). Expected enhancement in light element detection by factor of 4 is achieved. Also, in order to perform kinematic correction and improve surface depth resolution (up to 1 nm), a position sensitive detector is constructed and installed at the TOF-ERDA spectrometer. Such kinematic correction improves surface time/depth resolution by ~20%. However, much higher

improvements could be expected for larger solid angles of TOF system due to the fact that the kinematic broadening in that case is dominant contribution to the surface time resolution.

Thesis deposited: Central library for Physics, Bijenička cesta 32

Keywords: Elastic recoil, TOF-ERDA, Intrinsic time resolution, Depth resolution, Mass resolution, Relative detection efficiency, LiF, Detection of hydrogen, SIMNRA, FINLANDIA, CORTEO, Microchannel plate detector, Position sensitive detector, Kinematic correction

Supervisor: Dr. sc. Ivančica Bogdanović Radović

Reviewers: Prof. dr. sc. Damir Bosnar  
Prof. dr. sc. Nils Paar  
Dr. sc. Ivančica Bogdanović Radović

Thesis accepted: May 2010.

# Poglavlje I

## UVOD

Razvoj tehnologija i novih materijala zadnjih 20 godina potaknuo je istraživanja koja su išla u smjeru razvijanja analitičkih metoda posvećenih karakterizaciji. Među najvažnijim metodama za karakterizaciju tankih filmova (debljina oko 100 nm) nalaze se metode koje se baziraju na interakciji ionskih snopova (*engl.* Ion Beam Analysis, IBA) sa materijalom. Ioni se ubrzaju u ubrzivaču na energije od 1 MeV/A i sudaraju s metama. Među IBA metode spadaju: spektroskopija elastično izbijenih iona (*engl.* Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA), Rutherfordovo raspršenje u stražnje kuteve (*engl.* Rutherford Backscattering, RBS), ionima inducirana emisiji X-zraka (*engl.* Particle Induced X-ray emission, PIXE), te rezonantno profiliranje pomoću nuklearne reakcije  $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  na 6.5 MeV. Prednost IBA metoda je u tome što su u pravilu nedestruktivne i istovremeno daju informaciju kako o dubinskom profilu tako i o elementnom sastavu uzorka.

Uz metode koje se baziraju na interakciji ionskih snopova postoje i druge metode za analizu tankih filmova kao što su: Auger elektronska mikroskopija, fluorescencija X-zraka, Ramanova spektroskopija i spektroskopija sekundarno izbijenih iona (*engl.* Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS).

Nedostatak klasičnih ERDA i RBS mjernih sustava je u tome što se detektira samo energija, a ne i vrsta čestica. Problem nastaje kod detekcije dva različita elementa s istom energijom. Zbog toga je razvijena spektroskopija koja se temelji na kombinaciji mjerenja vremena proleta i energije elastično izbijenih čestica (*engl.* Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis, TOF-ERDA). Zbog ovisnosti brzine čestica o masi moguće je uz odvajanje po energiji napraviti razdvajanje elemenata i po masi. Na taj način mogu se analizirati svi elementi u uzorku u samo jednom mjerenju. Ujedno, zbog bolje vremenske (energijske) razlučivosti TOF spektra naspram energijskog spektra iz čestičnog poluvodičkog detektora, može se postići površinska razlučivost od nekoliko nm za kisik u matrici  $\text{SiO}_2$  [Gia07]. Prema tome TOF-ERDA spektrometar postaje jedan od najboljih instrumenata za analizu tankih filmova te ih u svijetu danas postoji desetak [Whi87], [Gia07], [Jok96] i [Kot06].

Zbog sve većih potreba karakterizacije nanometarskih slojeva u fizici materijala, na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova odlučili smo izgraditi TOF-ERDA spektrometar.

Jedan od najvećih problema TOF-ERDA spektrometra je slaba osjetljivost za detekciju lakih iona ( $Z < 3$ ) zbog slabe emisije sekundarnih elektrona u vremenskim stanicama, pogotovo vodika za koji je efikasnost samo 5%-10% na energiji od 2 MeV. Vodik se pojavljuje kao najčešća kontaminacija prilikom napanjanja tankih filmova i utječe na električna, fizikalna i kemijska svojstva materijala. Zbog problema s efikasnošću, detekcija vodika se vrši alternativnim metodama kao što je ERDA s zaustavnom folijom ispred energijskog čestičnog detektora koja zaustavlja sve elemente teže od H. Dakle, da bi se dobila informacija o svim elementima u uzorku trebaju se raditi barem dva nezavisna mjerenja različitim metodama. Zbog toga je odlučeno da se uz konstrukciju TOF-ERDA spektrometra napravi i promjena sustava na način da se poboljša efikasnost za detekciju vodika.

Ujedno, zbog sve tanjih filmova (do nekoliko nm) javila se i potreba za optimizacijom i poboljšanjem dubinske razlučivosti TOF-ERDA sustava. Zbog konačnog otvora prostornog kuta detekcije, izbijeni ioni imaju kutnu (a samim tim i energijsku) raspodjelu koja kvira razlučivost sistema. Uvođenjem pozicijski osjetljivog detektora može se dobiti informacija o kutu iona a time i napraviti kinematička popravka spektra. Kinematičkom popravkom, koja prevladava kod većih prostornih kuteva površinska se razlučivost TOF-ERDA spektrometra može svesti na  $\sim 1$  nm. Dodatna prednost upotrebe većih prostornih kuteva detekcije je u tome što se smanjuje vrijeme potrebno za skupljanje spektara i moguće oštećenje uzorka izazvano upadnim snopom teških iona.

TOF-ERDA spektrometar instaliran je na jednoj od linija 6 MV EN Tandem Van de Graaff ubrzivača na Institutu Ruđer Bošković [Jak07].

## Poglavlje II

# FIZIKALNE OSNOVE ANALIZE MATERIJALA POMOĆU IONSКИH SNOPOVA

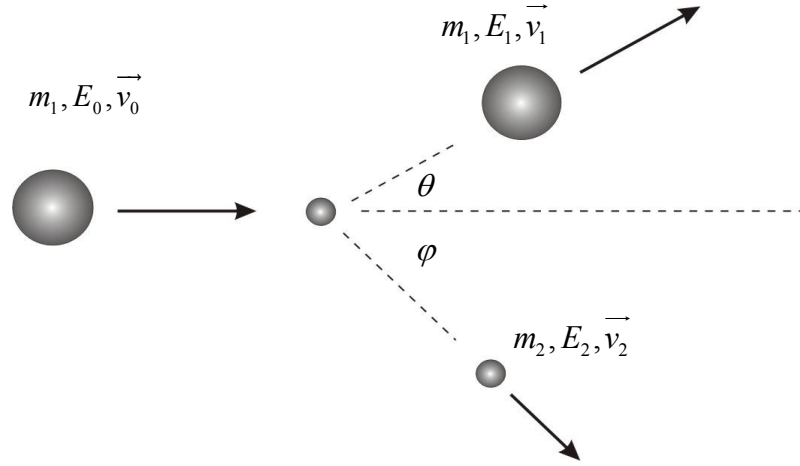
Za opis analize materijala ionskim snopovima potrebna su četiri osnovna fizikalna koncepta [Chu78]: prijenos energije s ulaznog iona na izbijeni atom (kinematika raspršenja), vjerojatnost da se dogodi raspršenje (dinamika procesa), gubitak energije (kočenje) iona prilikom prolaska kroz metu (zaustavna moć), te oscilacije u gubitku energije (energijski rasap).

### 2.1 Kinematika raspršenja

Međudjelovanje ubrzanih iona i atoma u meti zasniva se na elastičnim i neelastičnim raspršenjima. Prilikom elastičnog raspršenja ukupna energija, impuls i masa sustava su očuvani, dok kod neelastičnog raspršenja dolazi do pobuđivanja elektrona u atomima (mijenja se elektronsko stanje) a može doći i do promjene stanja jezgre (nuklearne reakcije).

Kinematika elastičnog raspršenja je neovisna o potencijalu interakcije između iona i atoma tako da se može koristiti model sudara kuglica. Na slici 2.1 prikazan je sudar iona mase  $m_1$ , ulazne energije  $E_0$  i brzine  $\vec{v}_0$  s ionom mase  $m_2$  koji se nalazi u stanju mirovanja.





**Slika 2.1.** Shema elastičnog raspršenja ulaznog iona ( $m_1$ ) i iona ( $m_2$ ) iz mete

Prijenos energije na ion u mirovanju može se izračunati na temelju zakona o očuvanju energije i impulsa:

$$\frac{1}{2}m_1v_0^2 = \frac{1}{2}m_1v_1^2 + \frac{1}{2}m_2v_2^2 \quad (2.1.1)$$

i

$$m_1\vec{v}_0 = m_1\vec{v}_1 + m_2\vec{v}_2. \quad (2.1.2)$$

Iz jednadžbi (2.1.1) i (2.1.2) može se izračunati kinematički faktor (omjer izlazne i ulazne energije) koji je u slučaju izbijanja iona iz mete (ERDA):

$$K_{ERDA} = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4\frac{m_2}{m_1}}{\left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right)^2} \cos^2 \varphi, \quad (2.1.3)$$

a u slučaju raspršenja ulaznih iona na atomima mete (RBS):

$$K_{RBS} = \frac{E_1}{E_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)^2} \left[ \cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \quad (2.1.4)$$

Iz izraza (2.1.4) vidljivo je da kada je  $m_1 < m_2$  ulazni ion se može raspršiti u kut  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ , a u slučaju da je  $m_1 > m_2$  najveći mogući kut raspršenja je:

$$\theta_{\max} = \arcsin\left(\frac{m_2}{m_1}\right) \quad (2.1.5)$$

## 2.2 Vjerojatnost raspršenja

Vjerojatnost procesa raspršenja ulaznih iona i atoma iz mete u element prostornog kuta  $d\Omega$  opisujemo diferencijalnim udarnim presjekom. Projektili (ioni) se raspršuju na metama (jezgrama) atoma zbog odbojne Coulombske sile ujedno izbijajući ione iz mete.

Vjerojatnost raspršenja na Coulombskom potencijalu zove se još i Rutherfordov udarni presjek. Za elastično raspršene ione (RBS), u laboratorijskom sustavu, on je oblika [Gol80]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left( \sqrt{1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2}}, \quad (2.2.1)$$

gdje su  $Z_1$  i  $Z_2$  atomski brojevi ulaznog iona odnosno atoma u meti,  $m_1$  i  $m_2$  njihove mase,  $\epsilon_0$  dielektrična konstanta,  $e$  elementarni naboj,  $E_0$  energija upadnih iona, a  $\theta$  kut raspršenja.

Rutherfordov udarni presjek za elastično izbijene ione iz mete (ERDA) je:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 E_0} \right)^2 \frac{\left( 1 + \frac{m_1}{m_2} \right)^2}{\cos^3 \varphi}, \quad (2.2.2)$$

gdje je  $\varphi$  kut elastično izbijenog atoma (slika 2.1).

Ovisno o energiji projektila dolazi do odstupanja u udarnom presjeku od Rutherfordovih vrijednosti navedenih u (2.2.1) i (2.2.2). Na dovoljno visokim energijama ulazni ion se može približiti atomu u meti na udaljenost koja je usporediva s dimenzijom jezgre. U tom slučaju ioni se nalaze, uz Coulombsku, i u dosegenu nuklearne sile. Tako je za helij, Rutherfordov udarni presjek za raspršenje na vodiku valjan samo do energije 1 MeV [Tir96]. S druge strane, na niskim energijama dolazi do raspršenja na zasjenjenom Coulombskom potencijalu (elektronski oblak zasjenjuje naboj jezgre) jer je udaljenost na koju stigne ion do jezgre veća od efektivnog radijusa zasjenjenja  $a = 0.8853a_B / \left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{1/2}$ , gdje je  $a_B$  Bohrov radijus ( $a_B = \hbar/m_e e \approx 5.3 \text{ nm}$ ).

U slučaju zasjenjenja Rutherfordov se udarni presjek množi faktorom popravke. Najtočniju popravku Rutherfordovog udarnog presjeka su napravili Andersen et al. u [And80]. Uz ovisnost o atomskom broju projektila i mete faktor popravke je ovisan kako o energiji ulaznih iona tako i o kutu raspršenja.

Važno je još napomenuti da udarni presjek (2.2.1) ne vrijedi za kut  $\theta \sim 0^\circ$ . U tom se slučaju mora uzeti u obzir efekt zasjenjenja jezgre jer se ion mimoilazi s atomom u meti na udaljenosti koja je veća od radijusa zasjenjenja.

Uz poznati udarni presjek iz (2.2.1) i (2.2.2) može se odrediti broj detektiranih čestica u elementu prostornog kuta  $\Delta\Omega$ :

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} QN\Delta\Omega, \quad (2.2.3)$$

gdje je  $A$  ukupni broj detektiranih čestica,  $Q$  ukupni broj upadnih iona, a  $N$  gustoća atoma u meti ( $\text{atom} / \text{cm}^2$ ).

## 2.3 Međudjelovanje iona s materijom

### 2.3.1 Model gubitka energije

Prilikom prolaska iona kroz metu glavni proces biti će raspršenje u prednje kuteve, tj. prolazak kroz metu (ako je ona dovoljna tanka). Vjerojatnost raspršenja u stražnje kuteve je jako mala zbog ovisnosti udarnog presjeka o kutu raspršenja (2.2.1). Na putu kroz metu ion gubi energiju zbog elastičnih i neelastičnih raspršenja. Veličina koja opisuje gubitak energije iona kroz uzorak naziva se specifična zaustavna moć (*engl.* stopping cross section) i dana je izrazom:

$$\varepsilon = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (2.3.1)$$

gdje je  $N$  koncentracija atoma u meti, a  $dE/dx$  gubitak energije po jedinici duljine (zaustavna moć).

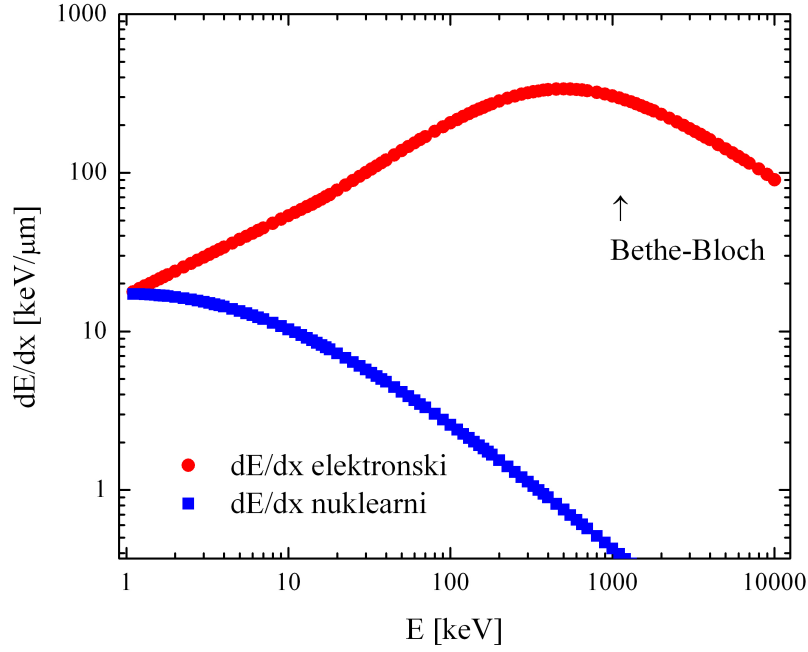
Procesi koji se dešavaju prilikom raspršenja čestice u uzorku su: neelastično raspršenje iona na elektronima i elastično raspršenje na zasjenjenoj ili nezasjenjenoj jezgri atoma mete. Ukupna specifična zaustavna moć je zbroj ovih dvaju faktora (Braggovo pravilo):

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_n, \quad (2.3.2)$$

gdje su  $\varepsilon_e$  i  $\varepsilon_n$  specifične zaustavne moći na elektronima, odnosno na jezgrama.

Nuklearni doprinos dolazi od mnoštva raspršenja u male kuteve na jezgrama atoma, a elektronski dio od mnogobrojnih ionizacija elektrona u elektronskom oblaku koji okružuje jezgru atoma.

Na slici 2.2 vidljivi su nuklearni i elektronski doprinosi zaustavnoj moći iona helija u siliciju u ovisnosti o energiji iona. Račun zaustavne moći je rađen korištenjem programa SRIM 2008 [Zie04].



**Slika 2.2** Ovisnost nuklearne i elektronske zaustavne moći o energiji iona helija u siliciju.

Klasičan opis gubitka energije iona kroz materijal napravio je još Bohr [Boh13] davne 1913. godine. Osnovna pretpostavka modela je da ioni elektrostatski međudjeluju sa slobodnim elektronima, te da se smjer gibanja iona ne mijenja značajno jer je masa iona puno veća od mase elektrona. Prema Bohrovom modelu izraz za specifičnu zaustavnu moć iona s nabojem  $Z_1e$  u meti s atomskim brojem  $Z_2$  je:

$$\varepsilon = -Z_2 \frac{1}{4\pi} \left( \frac{Z_1 e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{m_e v_1^2} \ln \frac{b_{\max}}{b_{\min}}, \quad (2.3.3)$$

pri čemu je  $v_1$  brzina iona,  $m_e$  masa elektrona, a  $b_{\min}$  i  $b_{\max}$  su najmanji i najveći parametar sudara [Leo87].

Kvantnomehaničku popravku Bohrovog računa su napravili Bethe i Bloch, ona uzima u obzir da su elektroni vezani u elektronskim ljuskama oko jezgre, pa proces raspršenja više nije elastičan (dio energije se potroši na ionizaciju atoma). Izraz za specifičnu zaustavnu moć kojeg su dobili Bethe i Bloch je [Leo87]:

$$\varepsilon = -Z_2 \frac{1}{4\pi} \left( \frac{Z_1 e^2}{\varepsilon_0} \right)^2 \frac{1}{m_e v_1^2} \left( \ln \frac{2m_e v_1^2}{\langle I \rangle} + \frac{C(v_1, \langle I \rangle)}{Z_2} \right). \quad (2.3.4)$$

Formula (2.3.4) u sebi sadrži faktor  $\langle I \rangle$  koji odgovara srednjoj energiji ionizacije, te član  $C(v_1, \langle I \rangle)$  koji opisuje efekte koji dolaze od elektronske ljuske. Eksperimentalno je potvrđeno da Bethe-Blochova formula dobro opisuje gubitak energije iona kroz materiju na energijama iznad maksimuma specifičnog gubitka energije (slika 2.2).

Područje ispod maksimuma krivulje (Braggovog vrha) se može dobro opisati pomoću Lindhard-Scharfovog modela [Lin61] koji se bazira na Thomas-Fermijevom modelu atoma [Sch85]:

$$\varepsilon \propto v_1. \quad (2.3.5)$$

Iz izraza (2.3.5) se vidi da je specifična zaustavna moć proporcionalna brzini iona.

Za brzine iona koje su manje od Thomas-Fermijeve brzine elektrona [Sch85] ( $v_1 < Z_1^{2/3} \times 2.2 \times 10^6 \text{ m/s}$ ), počinje dominirati nuklearni doprinos u ukupnoj zaustavnoj moći (slika 2.2). Ujedno, elektronski doprinos počinje naglo padati jer dolazi do uhvata elektrona i efektivnog smanjenja naboja ulaznog iona.

Modeli koji opisuju zaustavne moći iona u materijalima, kakav je i SRIM 2008, baziraju se na semiempirijskim formulama koje su prilagođene eksperimentalnim vrijednostima [And77].

U slučaju kada se ne radi o jednoelementnom materijalu već o spoju, zaustavna moć slijedi Braggovo pravilo:

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i n_i, \quad (2.3.6)$$

gdje  $n_i$  relativni udio atoma u spoju, a  $\varepsilon_i$  je specifična zaustavna moć iona u atomu.

### 2.3.2 Energijsko rasipanje (*engl. straggling*)

Koliko će energije ion izgubiti prilikom prolaska kroz metu ovisi o broju raspršenja na elektronima i jezgrama. Kako je broj raspršenja statistička veličina, varirat će oko srednje vrijednosti. Posljedica toga je da upadni ion, dobro definirane energije, na određenoj dubini u meti ima određenu raspodjelu energije oko srednje vrijednosti (ulazna energija umanjena za srednji gubitak energije).

Za opis energijskog rasipanja treba pogledati dva slučaja, prolaz kroz tanku i debelu metu.

Meta se smatra debelom u slučaju kada je omjer  $\overline{\Delta E}/\overline{E} > 0.01$ , gdje je  $\overline{\Delta E}$  srednji gubitak energije, a  $\overline{E}$  srednji iznos energije iona u meti [Tir96]. U tom slučaju je broj raspršenja na elektronima velik i možemo primijeniti Gaussovu raspodjelu za energijsko rasipanje [Leo87]:

$$f(x, \Delta E) \propto \exp\left(-\frac{(\Delta E - \overline{\Delta E})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.3.7)$$

gdje je  $x$  debljina mete, a  $\sigma$  standardna devijacija.

Najjednostavniji opis standardne devijacije dao je Bohr [Chu78] uz pretpostavku prijenosa energije na elektron u stanju mirovanja:

$$(\sigma_{Bohr})^2 = N \frac{1}{4\pi} \left( \frac{Z_1 e^2}{\epsilon_0} \right)^2 Z_2 x \quad (2.3.8)$$

Vidimo da u Bohrovom opisu energijsko rasipanje ovisi o debljine mete, a ne o energiji iona. Takva ovisnost vrijedi za područje u kojem je gubitak energije iona kroz uzorak malen u odnosu na samu energiju iona, tj.  $0.01 < \overline{\Delta E}/\overline{E} < 0.2$  [Tir96]. Najpoznatija popravka Bohrovog rasipanja energije je ona koju je predložio Chu [Chu76]. Chuov faktor popravke uzima u obzir da su elektroni vezani u atomima mete [Chu76]. Dodatna popravka energijskog rasipanja, koju je predložio Yang [Yan91] (tzv. Yangova popravka) uzima u obzir i mogućnost da dolazi do fluktuacije naboja projektila (ta popravka je važna za ione sa  $Z > 2$ ).

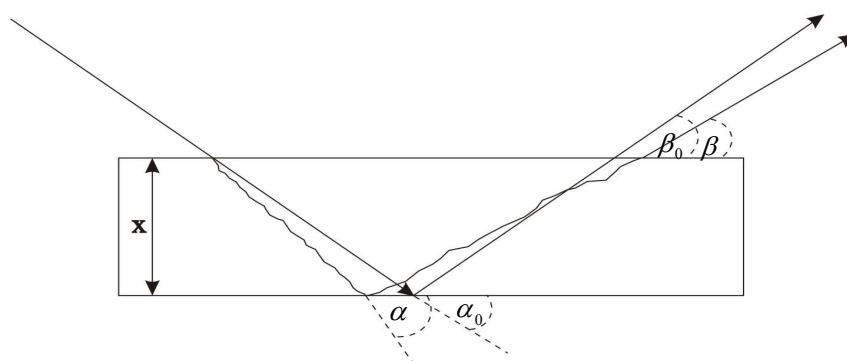
U slučaju kada je  $\overline{\Delta E}/\overline{E} > 0.2$  mora se uzeti u obzir i činjenica da se energija iona mijenja prolaskom kroz metu, a energijsko rasipanje se može ocijeniti iz izraza kojeg je predložio Tschalär [Tsc70].

U području debljina meta, za koje vrijedi  $\overline{\Delta E}/\overline{E} < 0.01$ , krivulja energijskog rasipanja je jako asimetrična zbog pojedinačnih raspršenja kod kojih dolazi do velikog prijenosa energije. Modele za energijsko rasipanje u tom slučaju dali su Landau [Lan44] i Vavilov [Vav57]. U većini slučajeva energijska razlučivost poluvodičkih detektora, koji se koriste u eksperimentima raspršenja, je reda veličine 10 keV, te se nesimetričnost energijskog rasipanja

ne uočava. U slučaju spektrometara kod kojih se koriste energijski detektori visoke razlučivosti (magnetski spektrometar) treba uzeti u obzir i asimetričnost energijskog rasipanja.

### 2.3.3 Višestruko raspršenje

Putanje iona u materijalu (ulaznih i raspršenih) su u realnosti daleko od ravnih linija. Zbog velike vjerojatnosti raspršenja u prednje kuteve (2.2.1) dolazi do mnoštva višestrukih raspršenja i putanja je "cik-cak" oblika (slika 2.3) što doprinosi energijskoj razmazanosti spektra.



**Slika 2.3** Višestruko raspršenje ulaznog i raspršenog iona

Na određenoj dubini  $x$  u materijalu, ulazni ioni će imati neku kutnu raspodjelu oko srednjeg upadnog kuta  $\alpha_0$  (slika 2.3), a zbog "cik-cak" putanje i raspodjelu u energiji (zbog različitog gubitka energije koja ovisi o dužini putanje). Zbog raspodjele u kutu dolazi do raspodjele u energiji detektiranih iona preko kinematike (2.1.3) i (2.1.4) [Sig74], a zbog različitih prijedjenih putova dolazi do različitog gubitka energije [Mar75]. U kut  $\beta_0$  (slika 2.3) mogu se raspršiti ioni koji tamo spadaju po kinematici (2.1.3) i (2.1.4), ali isto tako mogu biti detektirani i oni koji su upali zbog višestrukog raspršenja (neto efekt je rasap u energiji detektiranih iona). Što je veća dubina iz koje dolaze ioni, to je efekt energijske razmazanosti veći. Efekt višestrukog raspršenja je posebno izražen kada se radi ERDA spektroskopija s teškim ionima i teškim elementima u uzorku [Ars01] i [Gia09].



Postoje algoritmi, od kojih su jednog razvili Szilagyi et al. [Szi95], koji na temelju predloženih teorija [Sig74] i [Mar75] računaju doprinos višestrukog raspršenja energijskoj razmazanosti, no dosta često je taj račun podcijenjen. Analitički je dosta teško opisati višestruko raspršenje jer je to stohastički proces, te raspodjele nisu Gaussove nego raspodjele s dugim repovima čija varijanca ovisi o dubini na kojoj se računa [Ams03]. Za točan opis višestrukog raspršenja treba umjesto analitičkih programa koristiti Monte Carlo (MC) simulacije [Ars01] i [Sch08] koje mogu tretirati stohastičke procese.

## Poglavlje III

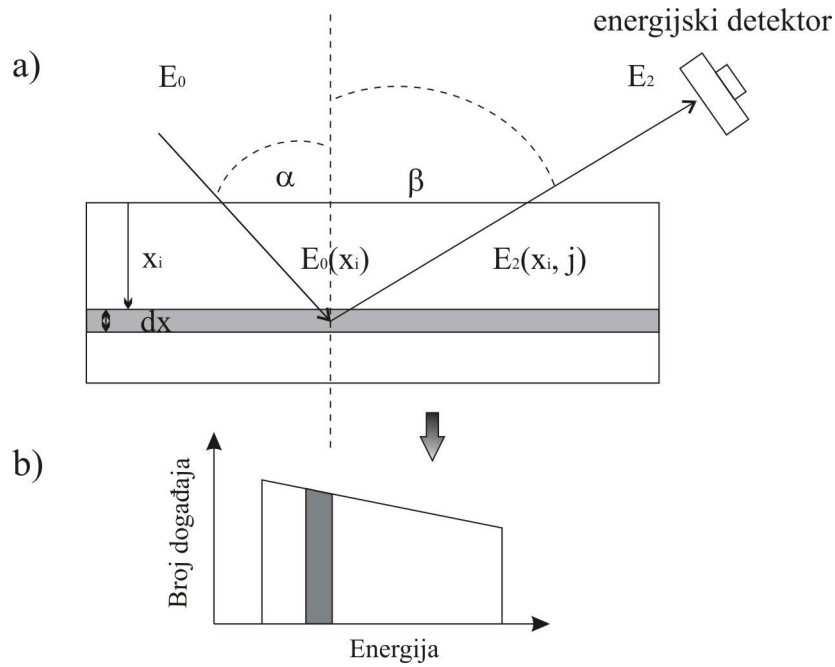
### EKSPERIMENTALNA METODA TOF-ERDA

TOF-ERDA spektroskopija je metoda za određivanje dubinskih profila i koncentracija svih elemenata u meti pomoću ionskih snopova. Bazira se na izbijanju iona iz mete ubrzanim ionima ( $E = 1 \text{ MeV} / A$ ), te detekciji njihove energije i vremena proleta između dvije vremenske stanice. Tako se ioni osim po energiji mogu odvajati i po masi (za istu energiju dvije različite mase imaju različite brzine, a time i vrijeme proleta). Na temelju dobro poznatih gubitaka energije iona po jedinici duljine, te udarnih presjeka interakcije, mogu se iz energijskih/vremenskih spektara dobiti dubinski profili elemenata u meti.

#### 3.1 Eksperimentalni postav za ERDA spektroskopiju i analiza energijskog spektra

Slika 3.1 a) prikazuje eksperimentalni postav za elastično izbijanje i detekciju iona. Projektili (ulazni ioni) padaju na uzorak pod kutem  $\alpha$ , s energijom  $E_0$  i elastično izbijaju ione vrste  $j$ , s energijom  $E_2$ , u kut detekcije  $\beta$ . Svaki atom u sloju uzorka, debljine  $dx$ , doprinosi izbroju u određenom dijelu energijskog spektra (slika 3.1 b)).

Za opis energijskog spektra treba uzeti u obzir gubitak energije iona kroz uzorak i udarni presjek za raspršenje na određenoj energiji u kut  $\beta$ . Za početak uzima se aproksimacija koja zanemaruje utjecaj energijske razlučivosti detektora i energijske razmazanosti na izgled spektra.



**Slika 3.1** a) Eksperimentalni postav za ERDA metodu, b) ERDA energijski spektar

Energija projektila na dubini  $x_i$  računa se na temelju poznatog gubitka energije kroz uzorak:

$$E_0(x_i) = E_0 - \int_0^{x_i} \frac{1}{\cos \alpha} \left( \frac{dE_0(x)}{dx} \right)_{in} dx, \quad (3.1.1)$$

gdje  $in$  označava da se radi o ulaznom ionu, a  $\alpha$  je kut između projektila i okomice na površinu mete.

Broj izbijenih iona vrste  $j$  iz sloja debljine  $\Delta x$  na dubini  $x_i$  u prostorni kut  $\Delta \Omega$  na kutu  $\beta$  je:

$$\frac{dN_{ij}}{dx} \Delta x = Q(x_i) \Delta \Omega \frac{d\sigma(m_j, \overline{E}_0(x_i), \beta)}{d\Omega} \frac{\Delta x}{\cos \alpha} n_{ij}, \quad (3.1.2)$$

gdje je  $d\sigma(m_j, \overline{E}_0(x_i), \beta)/d\Omega$  udarni presjek za izbijanje iona mase  $m_j$  na srednjoj energiji projektila u sloju  $\Delta x$  na dubini  $x_i$  (izraz 2.2.2),  $Q(x_i)$  je broj upadnih iona,  $n_{ij}$  atomska gustoća iona vrste  $j$  u meti, a  $\Delta \Omega$  element prostornog kuta kojeg zatvara detektor.

Kako za ulazne tako i za izlazne ione treba izračunati koliki je ukupan gubitak energije nakon što ion izađe iz mete. Energija s kojom će biti detektirani izbijeni ioni dana je izrazom:

$$E_2(x_i, j) = K_{ERDA} E_0(x_i) - \int_0^{x_i} \frac{1}{\cos \beta} \left( \frac{dE_2(x)}{dx} \right)_{out} dx, \quad (3.1.3)$$

gdje *out* označava da se radi o izlaznim ionima, a  $K_{ERDA}$  je kinematički faktor za izbijeni ion (izraz 2.1.3).

Doprinos ukupnom izbroju na energiji  $E_2(x_i, j)$  od iona vrste  $j$  sa dubine  $x_i$  je tada jednak:

$$\frac{dN_{ij}}{dE} = \frac{dN_{ij}}{dx} \left( \frac{dE_2}{dx} \right)_{eff}^{-1}, \quad (3.1.4)$$

gdje je efektivni član  $\left( \frac{dE_2}{dx} \right)_{eff}^{-1}$  sastavljen od  $\left( \frac{dE_0(x)}{dx} \right)_{in}$  i  $\left( \frac{dE_2(x)}{dx} \right)_{out}$ . Račun efektivnog gubitka energije je dosta kompliciran. Zato se najčešće koristi površinska aproksimacija koja kaže da se zaustavna moć  $dE/dx$  ne mijenja jako unutar sloja debljine  $\Delta x$  [Chu78].

Da bi se dobio izgled energijskog spektra treba izraz (3.1.4) sumirati po svim vrstama iona  $j$  i po svim slojevima  $i$ . U realnosti, ne smijemo zanemariti doprinose od energijske razmazanosti u pojedinom sloju  $i$  koji dolaze zbog energijske razlučivosti detektora, Bohrovog rasipanja (*engl.* Bohr straggling, izraz 2.3.8) i višestrukog raspršenja (*engl.* multiple scattering, MS). Ti doprinosi se konvoluiraju s izrazom (3.1.4) preko Gaussove raspodjele.

Ovakav izračun energijskog spektra je dobar u slučaju kada se udarni presjek i zaustavna moć ne mijenjaju jako unutar sloja debljine  $\Delta x$ . Postoji dosta računalnih programa, npr. RUMP [Doo85] i SIMNRA [May97], čije se simulacije spektara temelje na navedenim izračunima. Meta se podijeli na tanke slojeve i unutar tih slojeva mijenjaju se koncentracije pojedinih vrsta atoma tako da simulirani spektar što bolje odgovara eksperimentalnom. Rezultati simulacije su dubinski profili (ovisnost koncentracije o dubini) pojedinih elemenata u meti. Još jednom je važno naglasiti da su ti programi analitički i da ne mogu dobro opisati efekt višestrukog raspršenja koji je jako važan u ERDA eksperimentima [Gia09], tako da se kao rezultat mogu dobiti krivi dubinski profili. Da bi se to izbjeglo treba koristiti MC simulacije [Ars01] i [Sch08].

### 3.2 Energijska i dubinska razlučivost za ERDA mjerenje

Ukupnoj energijskoj razmazanosti (razlučivosti) ERDA spektroskopije doprinose sljedeći faktori: energijska razmazanost zbog konačnog otvora detektora i širine snopa (geometrijski doprinos), energijska razlučivost detektora, energijsko rasipanje u meti (*engl.* straggling), višestruko raspršenje (MS) u meti te raspodjela u energiji ulaznih iona. Ako su ti doprinosi međusobno nezavisni, te ako su opisani Gaussovom raspodjelom, onda je ukupna energijska razlučivost dana kao zbroj kvadrata pojedinih doprinosa:

$$(\Delta E)^2 = (\Delta E_{geom})^2 + (\Delta E_{det})^2 + (\Delta E_{stragg})^2 + (\Delta E_{MS})^2 + (\Delta E_{snop})^2, \quad (3.2.1)$$

gdje je  $\Delta E_{geom}$  geometrijski doprinos,  $\Delta E_{det}$  razlučivost detektora,  $\Delta E_{stragg}$  energijsko rasipanje u meti,  $\Delta E_{MS}$  doprinos od višestrukog raspršenja, a  $\Delta E_{snop}$  raspodjela u energiji ulaznog snopa.

Geometrijski doprinos proizlazi iz razlike u kinematičkom faktoru zbog konačnog otvora prostornog kuta detektora i dimenzije ulaznog snopa [Kim98a]:

$$\Delta E_{geom} = E_0 \frac{\partial K_{RBS,ERDA}}{\partial \theta} \Delta \theta \quad (3.2.2)$$

i

$$(\Delta \theta)^2 = \left( \frac{gW}{L_D} \right)^2 + \left( \frac{gd \sin \beta}{L_D \sin \alpha} \right)^2, \quad (3.2.3)$$

gdje je  $K_{RBS,ERDA}$  kinematički faktor (izraz 2.1.3 i 2.1.4),  $\theta$  kut raspršenja u odnosu na smjer snopa (slika 2.1),  $E_0$  energija ulaznog snopa,  $L_D$  udaljenost detektora od mete,  $W$  širina otvora detektora,  $d$  širina snopa, a  $\alpha$  i  $\beta$  su upadni i izlazni kutevi u odnosu na okomicu na površinu mete (slika 3.1). Za kružni otvor (detektora ili snopa) faktor  $g$  iznosi 0.59, a za pravokutni otvor 0.68 [Sta90].

Faktor raspodjele energije ulaznih iona,  $\Delta E_{snop}$ , se može zanemariti jer je za ubrzivač na Institutu Ruđer Bošković  $\Delta E_{snop} / E_{snop} = 10^{-3}$ .

U ERDA spektroskopiji najčešće se koriste Si poluvodički detektori (*engl.* surface barrier detector, SBD) za određivanje energije iona. Razlučivost detektora (*engl.* Full Width an Half Maximum, FWHM) može se ocijeniti iz izraza [Leo87]:

$$\frac{\Delta E_{\text{det}}}{E} = 2.355 \sqrt{F \frac{w}{E}}, \quad (3.2.4)$$

gdje je  $F$  Fanov faktor, a  $w$  srednja energija potrebna za stvaranje para elektron-šupljina [Leo87]. Za silicij Fanov faktor iznosi 0.12, a  $w$  je 3.62 eV.

U realnim slučajevima izraz (3.2.4) nije dobar za procjenu razlučivosti poluvodičkog detektora jer na ukupnu razlučivost detektora utječe i šum elektronike, energijsko rasipanje u mrtvom sloju detektora i stvaranje prostornog naboja u detektoru. Posljednji član je posebno važan kod detekcije teških iona. Također razlučivost poluvodičkog detektora osim o energiji ovisi i o masi detektiranog iona [Hin90], što će biti pokazano kasnije.

Dubinska razlučivost, na točno određenoj dubini u uzorku, definira se kao omjer ukupne energijske razlučivosti (izraz 3.2.1) i efektivnog gubitka energije u sloju [Szi95]:

$$\Delta x(x) = \frac{\Delta E(x)}{(dE/dx)_{\text{eff}}}. \quad (3.2.5)$$

Ocjena dubinske razlučivosti (preko izraza 3.2.5) može dosta odstupati od mjerenih vrijednosti i to najviše zbog greške u računanju energijske razlučivosti (npr. zbog lošeg analitičkog opisa MS). Najbolji način za određivanje dubinske razlučivosti je iz nagiba ruba eksperimentalnog spektra ili MC simulacija.

Najveći doprinos dubinskoj razlučivosti pri površini imaju razlučivost poluvodičkog detektora [Kim98] i hrapavost površine [Saj00], a u dubini najveći doprinos u izrazu 3.2.1 dolazi od višestrukog raspršenja [Ars04].

### 3.3 Upotreba detektora za mjerenje vremena proleta u ERDA spektroskopiji

Jedan od velikih nedostataka ERDA spektroskopije je nemogućnost razlučivanja doprinosa u spektru koji dolaze od različitih iona s istim energijama. Zbog toga potrebno je uz energijski dodati i detektor za mjerenje vremena proleta.

Detektor za mjerenje vremena proleta sadrži dvije vremenske stanice koje se sastoje od višekanalnog pločastog detektora (*engl.* microchannel plate, MCP detektora) i tanke ugljikove folije (debljine  $\sim 10$  nm) [Döb98] i [Bus80]. MCP detektor služi kao umnoživač broja elektrona koji nastaju prilikom prolaska iona u C foliji, a potrebni su za START i STOP signal. Detektor vremena proleta i ERDA spektroskopija zajedno čine TOF-ERDA spektroskopiju.

Vrijeme proleta iona mase  $m$  i energije  $E$  između dvije točke udaljene za  $L$  dobije se iz:

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2E}}. \quad (3.3.1)$$

Iz izraza (3.3.1) vidljivo je da je vrijeme proleta, osim o energiji, ovisi i o masi detektiranih iona. Kombinacija mjerenja vremena proleta i energije iona (pomoću poluvodičkog detektora) omogućava odvajanje iona osim po energiji također i po masi.

Još jedna velika prednost upotrebe detektora vremena proleta je u tome što je njegova energijska razlučivost bolja od energetske razlučivosti poluvodičkog detektora na niskim energijama i za ione teže od helija [Döb98].

Ukupna vremenska razlučivost detektora za mjerenje vremena proleta ovisi o ukupnoj energijskoj razlučivosti koja dolazi od fizikalnih efekata, te o intrinzičnoj vremenskoj razlučivosti koja je karakteristika konstrukcije detektora:

$$(\Delta t)^2 = \frac{mL^2}{8E^3} (\Delta E_{fiz})^2 + (\Delta t_{int})^2, \quad (3.3.1)$$

gdje je  $\Delta t_{int}$  intrinzična razlučivost detektora vremena proleta, a  $\Delta E_{fiz}$  je ukupna energijska razlučivost koja dolazi od fizikalnih efekata [Döb98]:

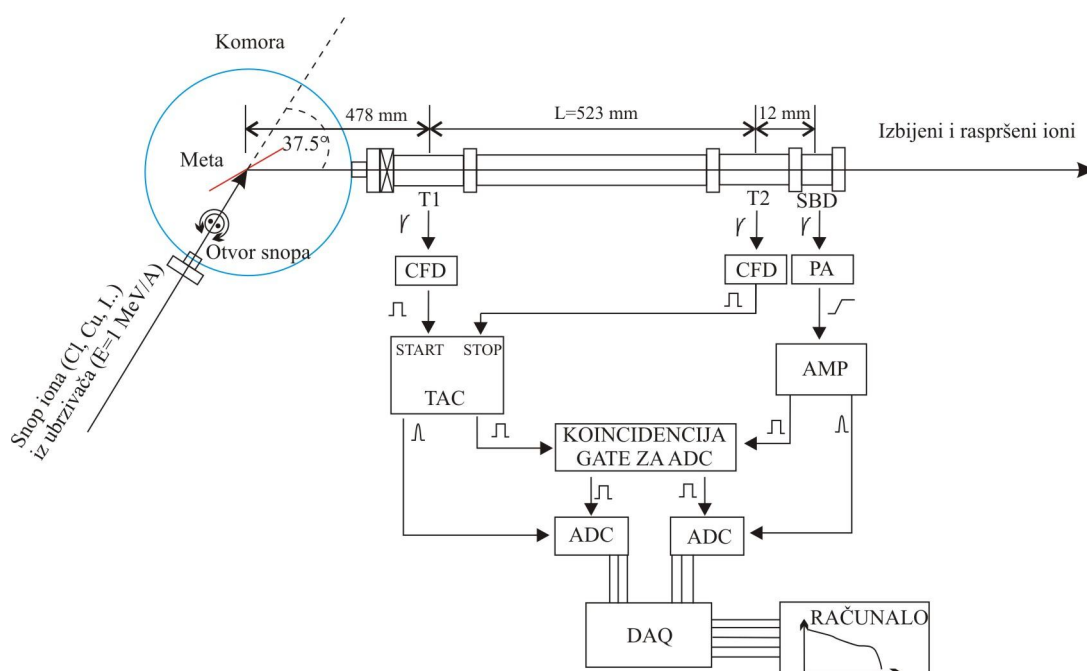
$$\left(\Delta E_{fiz}\right)^2 = \left(\Delta E_{geom}\right)^2 + \left(\Delta E_{stragg}^{meta}\right)^2 + \left(\Delta E_{MS}^{meta}\right)^2 + \left(\Delta E_{stragg}^{foil}\right)^2 + \left(\Delta E_{Tan}\right)^2 + \left(2\frac{\Delta L}{L}E\right)^2, (3.3.2)$$

gdje je  $\Delta E_{geom}$  geometrijski doprinos energijskoj razlučivosti,  $\Delta E_{stragg}^{meta}$  energijsko rasipanje u meti,  $\Delta E_{MS}^{meta}$  doprinos od višestrukog raspršenja u meti,  $\Delta E_{stragg}^{foil}$  energijsko rasipanje u foliji od prve vremenske stanice,  $\Delta E_{Tan}$  je tandem efekt, a faktor  $2\frac{\Delta L}{L}E$  dolazi od varijacije u dužini proleta (nesavršeno poravnanje vremenskih stanica). Tandem efekt se javlja jer ioni nakon prolaska kroz foliju u START detektoru imaju različita stanja naboja. Folija se nalazi na nekoj razlici potencijala što zajedno s različitim stanjem naboja daje razmazanost u energiji [Döb98].



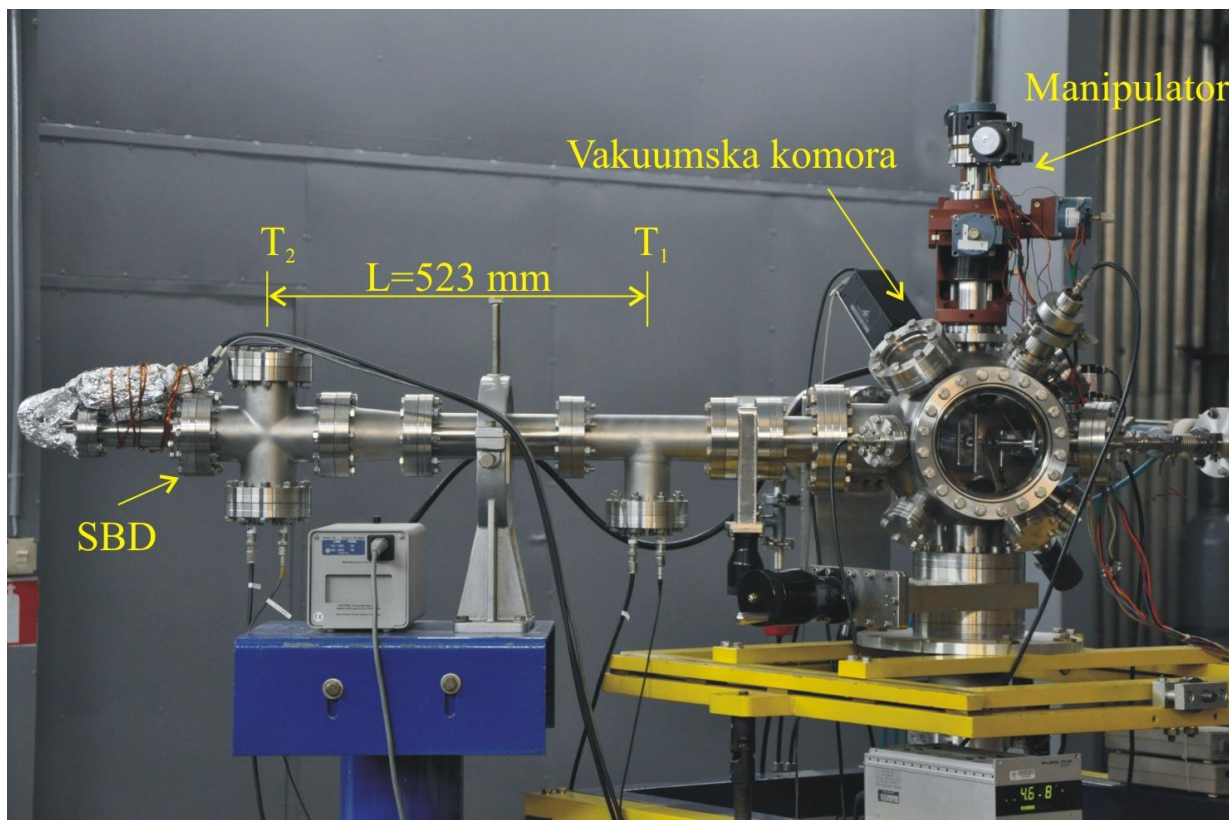
### 3.4 TOF-ERDA spektrometar

Na slici 3.2 nalazi se shematski prikaz TOF-ERDA spektrometra instaliranog na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova. Spektrometar se sastoji od vakuumske komore (tipični tlak u komori je  $8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ ) i TOF teleskopa smještenog na  $37.5^\circ$  u odnosu na ulazni smjer snopa [Sik08].



**Slika 3.2** TOF-ERDA spektrometar i pripadni elektronički lanac

Ioni koji se najčešće koriste za TOF-ERDA spektroskopiju su Cl, Cu, I i Au. Pomoću ubrzivača oni se ubrzaju na energije od  $\sim 1 \text{ MeV/A}$  i sudaraju s metom. Posljedica sudara su izbijeni ioni koji ulaze i detektiraju se u TOF teleskopu (mjeri se energija i vrijeme proleta iona). Detektor vremena proleta (TOF teleskop) sastoji se od dvije vremenske stanice ( $T_1$  i  $T_2$ ), međusobno razmaknute za  $L = 523 \text{ mm}$ , koje daju potrebne signale za mjerenje vremena proleta. Otvor folije zadnje stanice (12 mm) definira prostorni kut TOF-ERDA detektora koji iznosi 0.113 msr. Na udaljenosti 12 mm od stanice  $T_2$  nalazi se SB detektor (površine  $300 \text{ mm}^2$ ) za mjerenje energije izbijenih iona.



**Slika 3.3** Fotografija TOF-ERDA spektrometra

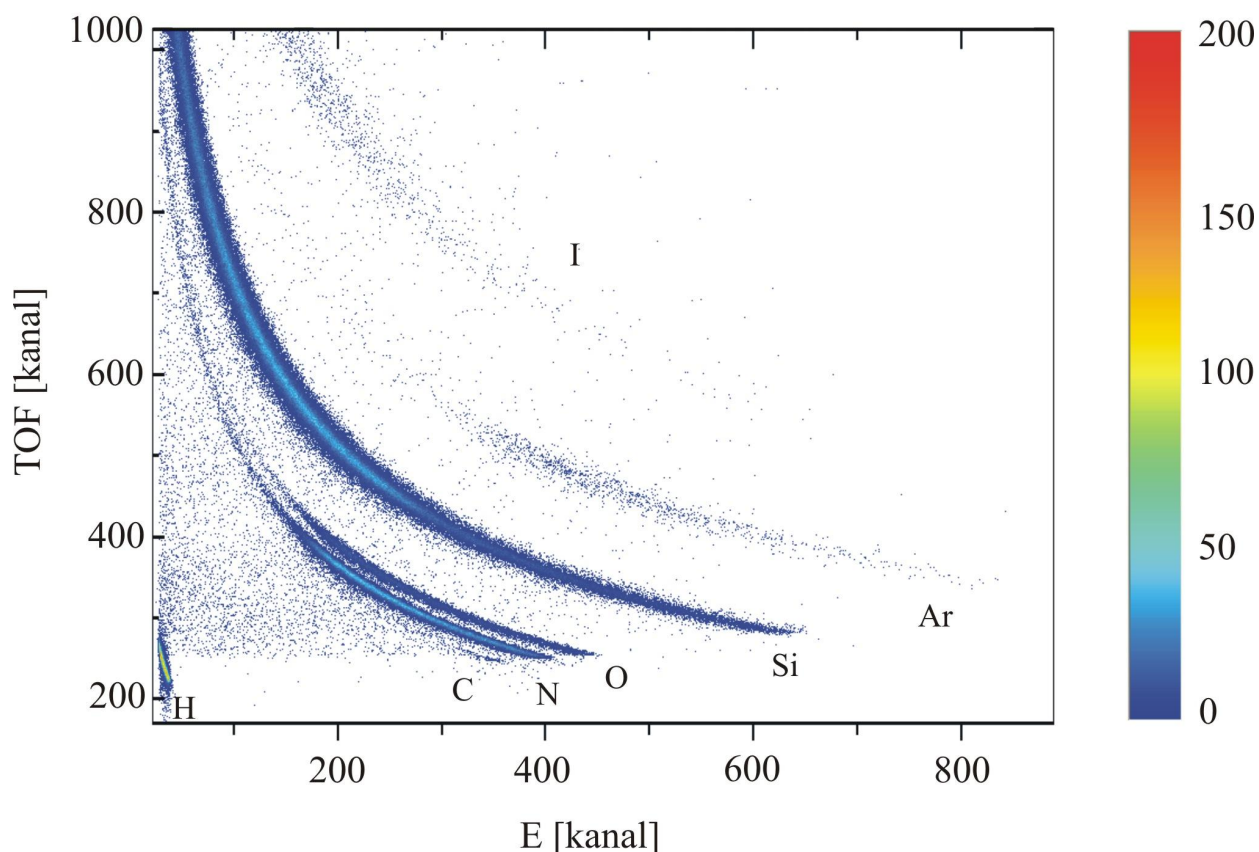
U vakuumskoj komori nalazi se nosač mete koji je učvršćen na motorizirani manipulator (slika 3.3). Za postizanje optimalnih eksperimentalnih uvjeta [Gia07] meta se može micati u  $x, y, z$  i  $\theta$  smjeru.

Na ulasku u komoru nalazi se pukotina kojom se kontinuirano mijenja otvor snopa od 0 do 2.5 mm (na taj način može se minimizirati geometrijski doprinos u energijskoj razmazanosti, izraz 3.2.3).

Na slici 3.2 shematski je prikazan korišteni elektronički lanac. Brzi negativni signali iz vremenskih stanica vode se u diskriminator konstantnog udjela (CFD) (detaljniji opis vremenskih stanica se nalazi u poglavlju IV). CFD pretvara analogni signal u digitalni kvadratni puls [Leo87] koji se koristi za okidanje START i STOP ulaza u jedinici za mjerenje vremenske razlike između dva signala (TAC). Da bi se spriječio velik broj "lažnih" START signala (od raznih raspršenja iz komore i kolimatora snopa) ispred stanice  $T_1$  postavljen je kružni kolimator od 6 mm. Negativni signali iz SB detektora vode se u predpojačalo (PA), a zatim u pojačalo (AMP) koje oblikuje puls za analogno-digitalni pretvarač (ADC) [Leo87].

TAC i SBD signali skupljaju se u koincidenciji (na taj način osigurano je da signali pripadaju istom događaju) i vode u ADC-ove. Sakupljanje i obrada podataka (DAQ) vrši se pomoću multi-parametarskog programa u Windows sučelju SPECTOR koji kontrolira računalnu karticu za procesiranje digitalnih signala [Bog01].

Rezultat eksperimenta su dvodimenzionalne (2D) koincidentne mape kod kojih je na x-osi energija u kanalima, a na y-osi vrijeme proleta u kanalima. Jedan takav tipičan spektar nalazi se na slici 3.4 koja prikazuje 2D spektar naparenog  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (~200 nm) na Si. Broj događaja u pojedinom kanalu označen je bojom (svakoj od boja pridružen je broj iz pripadne skale). Sa slike je vidljivo da su osim po energiji detektirani ioni razdvojeni i po masi. Ujedno se može odmah vidjeti da napareni sloj sadrži nečistoće ugljika, kisika, argona i vodika. Kod obrade podataka svaki od elemenata može se posebno izdvojiti i analizirati (pretvorba energijske skale u dubinsku, i pretvorba visine spektra u koncentraciju elemenata, što je opisano u poglavlju 3.1).



**Slika 3.4** 2D spektar tankog naparenog  $\text{Si}_3\text{N}_4$  filma debljine ~200 nm s vidljivim nečistoćama ugljika, kisika, argona i vodika. Film se nalazi na 0.5 mm debeloj Si podlozi.

## Poglavlje IV

### KONSTRUKCIJA I PRINCIP RADA VREMENSKIH STANICA

Detektor vremena proleta napravljen je od dvije stanice koje daju informaciju da je ion prošao kroz točke  $T_1$  i  $T_2$  (slika 3.2). Stanice su obično napravljene od tanke ugljikove folije ( $\sim 10$  nm) iz koje se izbijaju elektroni prilikom prolaska iona i MCP detektora za umnožavanje broja emitiranih elektrona. Signali iz MCP detektora koriste se za okidanje START i STOP signala u TAC-u. Vremenska razlika između START i STOP signala daje vrijeme proleta iona između točke  $T_1$  i  $T_2$ . Postoji nekoliko različitih načina na koji se mogu dizajnirati vremenske stanice. Oni se međusobno razlikuju u načinu dovođenja elektrona izbijenih iz C folije do MCP detektora [Fan97]. Dizajn vremenskih stanica korišten u ovom radu zasniva se na elektrostatskom zrcalu kojeg su predložili Busch i suradnici [Bus80].

#### 4.1 Izbijanje elektrona iz tanke ugljikove folije

Jedna od posljedica prolaska iona kroz metu je ionizacija i pobuđivanje atoma. Pobuđeni atomi vraćaju se u osnovno energijsko stanje emisijom fotona ili Augerovog elektrona. Kod ionizacije atoma dobiju se elektroni čija je karakteristika spektar razmazan kako u energiji tako i u kutu. Nastali "slobodni" elektroni putuju kroz metu sudarajući se s atomima i izbijaju dodatne elektrone (sekundarna ionizacija). Elektroni koji imaju dovoljno visoku energiju uspijevaju doći do površine mete te izaći iz nje.

Drexler i DuBois su mjerili energijsku i kutnu raspodjelu sekundarnih elektrona izbijenih iz tanke ugljikove folije ( $\sim 20$  nm) pomoću 1.5 MeV protona [Dre96]. Mjerenja su pokazala da je većina elektrona emitirana s energijama oko 10 eV, gdje je raspodjela po energiji uža za emisiju u stražnje kuteve (u odnosu na smjer snopa). Ujedno je izmjereno da elektroni slijede kosinusnu kutnu raspodjelu.

Kod mjerenja s teškim ionima (Au i Ne) prevladavaju elektroni s energijama oko 10 eV, ali ih se većina emitira u prednje kuteve [Rot07] i [Sch90].

Broj emitiranih elektrona, koji definira i efikasnost stanice, ovisan je kako o vrsti iona tako i materijalu folije. Broj emitiranih elektrona ne ovisi jako o debljini folije što je pokazano u [Dre96]. Što je deblja folija to je više atoma s kojim ioni međudjeluju, a samim time veći je i broj izbijenih elektrona. Istovremeno, što je folija deblja to je manja vjerojatnost da će elektroni doseći površinu. Ova dva doprinosa međusobno se poništavaju, te je iznad određene debljine folije broj emitiranih elektrona konstantan.

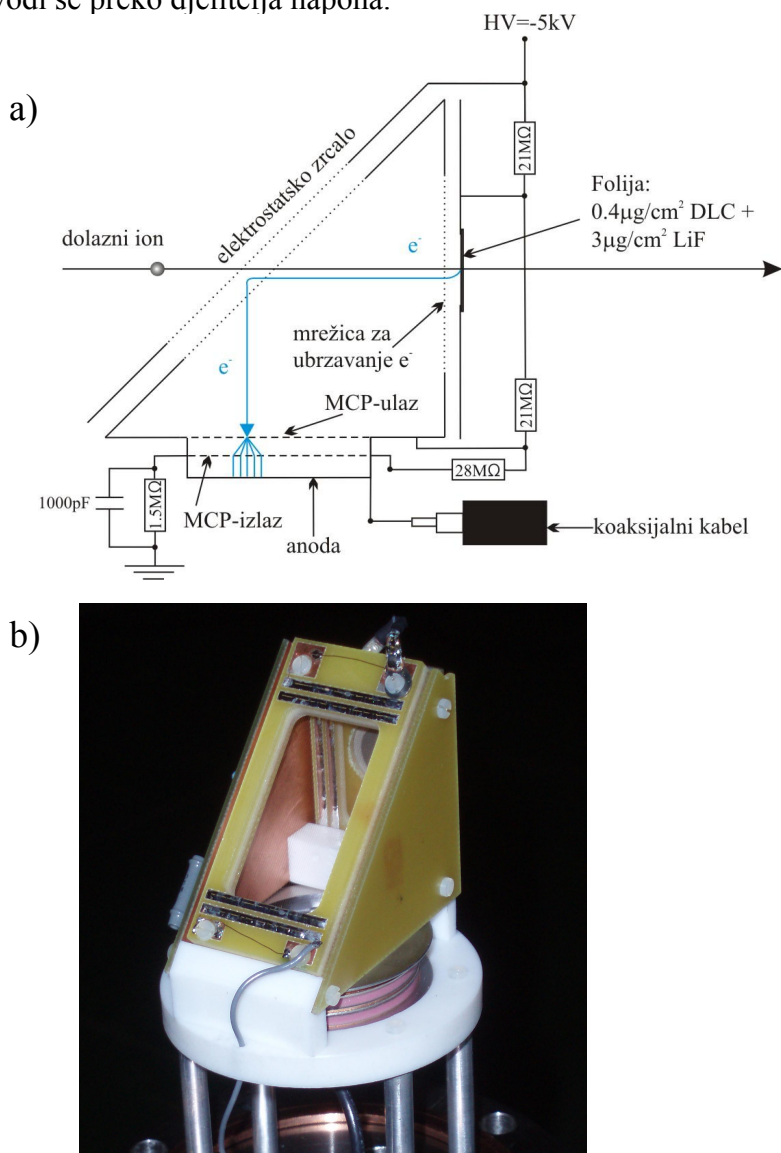
Jednu od prvih teorija o emisiji sekundarnih elektrona iz mete je napravio Sternglass [Ste57]. Njegova pretpostavka da je broj emitiranih sekundarnih elektrona proporcionalan zaustavnoj moći iona u foliji (elektronski doprinos u zaustavnoj moći),

$$N_e \propto \frac{dE}{dx}, \quad (4.1.1)$$

potvrđena je i eksperimentalno [Rot90] i [Clo89].

## 4.2 Konstrukcija vremenske stanice

Na slici 4.1 a) nalazi se shematski prikaz, a na 4.1 b) i fotografija vremenske stanice  $T_1$  (s pripadnim potencijalima) izgrađene na temelju modela kojeg su predložili Busch i suradnici [Bus80]. Vremenska stanica postavljena je tako da se sakupljaju elektroni izbijeni u stražnje kuteve (u odnosu na smjer iona) jer oni imaju užu (bolje definiranu) energijsku raspodjelu [Dre96], te će samim time vremenska razlučivost stanice biti bolja. Napon na pojedine dijelove stanice dovodi se preko djelitelja napona.

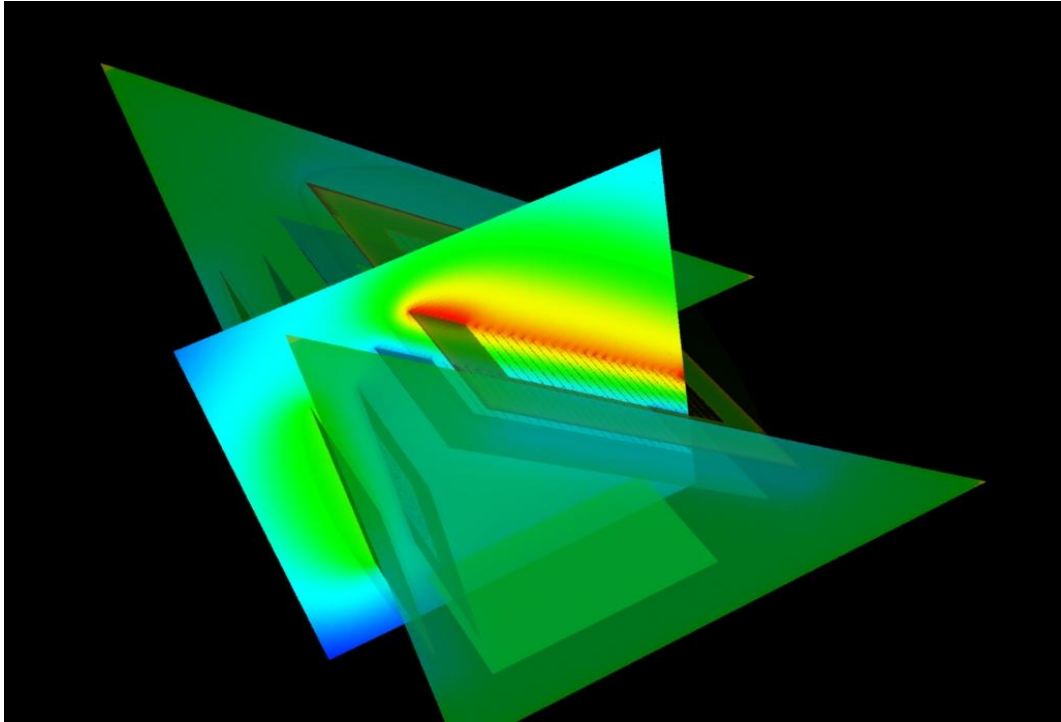


**Slika 4.1** a) Shematski prikaz i b) fotografija vremenske stanice  $T_1$

Prilikom prolaska ioni izbijaju sekundarne elektrone iz tanke ( $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) ugljikove folije s dijamantnim svojstvima (*engl.* diamond like carbon foil, DLC) prekrivene tankim filmom ( $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) LiF (ovaj izbor folije objašnjen je u poglavlju 5.3). Promjer folije na prvoj vremenskoj stanici je 7 mm, a na drugoj 12 mm. Izbijeni elektroni prvo su ubrzani razlikom potencijala od 1.5 kV između folije i mrežice za ubrzavanje koje su međusobno razmaknute 5 mm. Nakon toga elektroni ulaze u područje detektora u kojem nema električnog polja. Tako ubrzani elektroni putuju do elektrostatskog zrcala (razlika napona između vanjskog i unutarnjeg dijela elektrostatskog zrcala je 3 kV, a njihov razmak je 5 mm) i skreću na MCP detektor. MCP detektor umnaža broj elektrona za faktor  $10^8$  i daje brzi negativni vremenski signal koji se koaksijalnim kablom vodi do elektroničkih komponenti.

Izabran je ovaj model vremenske stanice jer je u idealnom slučaju, naspram drugih modela [Fan97], vrijeme proleta elektrona od folije do MCP detektora neovisno o mjestu izbijanja samog elektrona (elektrostatsko zrcalo postavljeno je pod kutem od  $45^\circ$  u odnosu na smjer iona). Negativna strana ovog modela vremenske stanice je što ona nije 100% propusna. Sve tri mrežice u vremenskoj stanici napravljene su od volframske žice prekrivene zlatom čija je debljina  $25 \mu\text{m}$  a razmak 0.5 mm. Budući da su žice namotane samo u jednom smjeru, propusnost je 95%. Uzevši u obzir da se vremenski detektor sastoji od dvije stanice, a svaka stanica od tri mrežice, ukupna propusnost TOF-ERDA detektora je  $0.95^6=0.74$ .

Na slici 4.2 nalazi se prikaz raspodjele potencijala na tipičnom presjeku upravo opisane vremenske stanice. Raspodjela potencijala izračunata je pomoću programskog paketa Robin Hood [Laz06] i [Laz08].

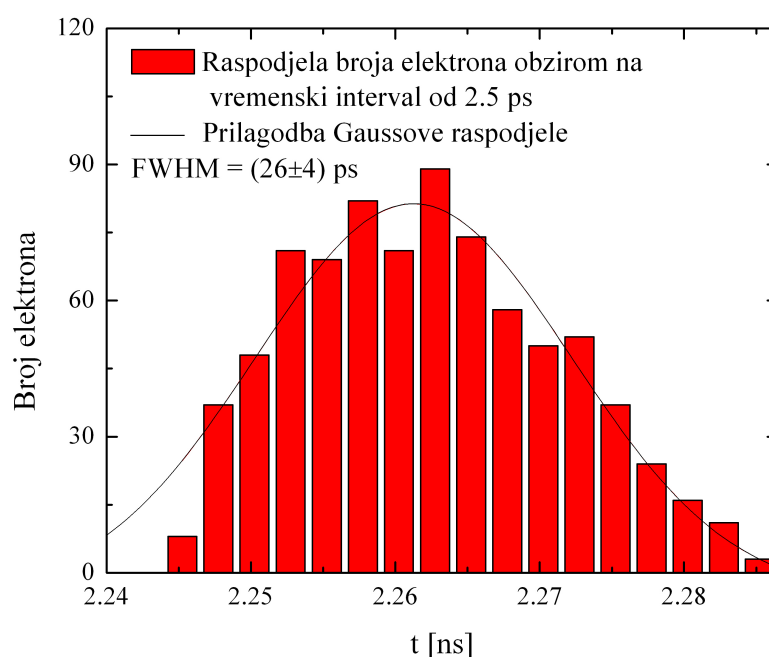


**Slika 4.2** Raspodjela razlike potencijala na tipičnom presjeku vremenske stanice  $T_1$

Različite boje na slici 4.2 označavaju različitu vrijednost potencijala. U ovom slučaju, plava boja odgovara  $V = -2 \text{ kV}$ , zelena predstavlja  $V = -3.5 \text{ kV}$ , a crvena  $V = -5 \text{ kV}$ . Jasno je vidljivo da postoji gladak gradijent potencijala u području ubrzanja elektrona i području elektrostatskog zrcala. Također je vidljivo da je potencijal konstantan u području između ubrzavajuće mrežice i unutarnje mrežice elektrostatskog zrcala. Ovime je pokazano da je razmak između žica ( $0.5\text{mm}$ ) u mrežici dovoljno malen da se stvori gradijent potencijala bez velikih varijacija.

U [Kos07] pokazano je da optimalan omjer razlike ubrzavajućeg potencijala i potencijala na elektrostatskom zrcalu iznosi 1:2. Uz tu pretpostavku napravljena je simulacija raspodjele vremena proleta elektrona od folije do MCP detektora. Za simulaciju je korištena demo verzija programskog paketa CPO3D [CPO]. Na slici 4.3 prikazana je vremenska raspodjela dolaska elektrona od folije do MCP detektora (širina vremenskog intervala je  $2.5 \text{ ps}$ ).





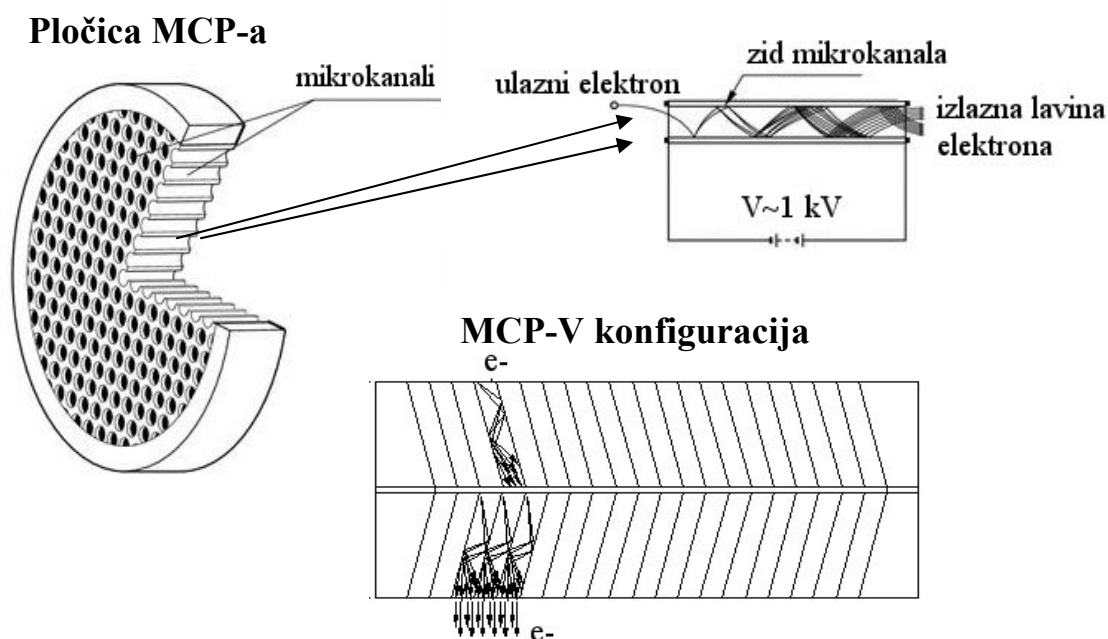
**Slika 4.3** Vremenska raspodjela vremena proleta elektrona od folije do MCP detektora

Simulacija je napravljena za 800 elektrona s početnom energijom od 10 eV, te nasumičnim smjerom i točkom izlaska iz folije (u CPO simulacijskom programu ne mogu se definirati kutne raspodjele elektrona). Iz FWHM, prilagodbom Gaussove krivulje na dobivenu raspodjelu, dobije se intrinzična vremenska razlučivost stanice od 26 ps. Treba naglasiti da je ovo samo procjena i da je stvarna intrinzična vremenska razlučivost stanice lošija zbog kutne i energijske raspodjele sekundarnih elektrona, te zbog nesavršenosti raspodjele električnog polja u stanici. Ono što je važno je intrinzična vremenska razlučivost TOF-ERDA spektrometra koja je konvolucija intrinzične vremenske razlučivosti pojedine stanice i doprinosa elektronike. Detalji o mjerenju intrinzične vremenske razlučivosti TOF-ERDA detektora nalaze se u poglavlju 5.1.

### 4.3 MCP detektor i izgled vremenskog signala

Prilikom prolaska iona kroz foliju dolazi do emisije malog broja sekundarnih elektrona (od svega nekoliko elektrona za lake ione pa do nekoliko desetaka elektrona za teške ione). Ovakav signal nije iskoristiv pa ga treba pojačati. Jedan od načina umnožavanja broja elektrona je uz pomoć MCP detektora.

MCP detektor se obično sastoji od dvije pločice s mikrokanalima, slika 4.4, položene tako da kanali međusobno tvore slovo V (*engl.* chevron configuration).

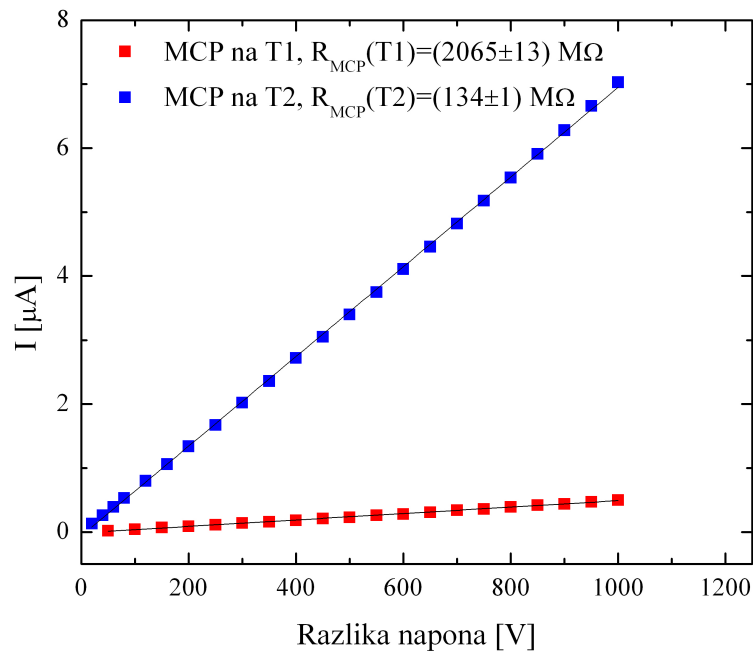


**Slika 4.4** V konfiguracija (*engl.* chevron) MCP detektora i pločice s mikrokanalima

Svaka pločica je debljine približno 0.5 mm i sadrži mnoštvo kanala promjera 12.5  $\mu\text{m}$ . Unutrašnje stjenke kanala obložene su olovnim oksidom, površina pločice je metalizirana legurom nikla i kroma, dok je tijelo pločice napravljeno od stakla.

Elektroni koji uđu u kanal izbijaju elektrone iz stjenke, svaki od njih ubrzan je razlikom potencijala na pločici i generira nove sekundarne elektrone. Na taj način dobije se lavina elektrona i postignuto je njihovo umnažanje. Faktor pojačanja ovakvog MCP detektora je  $10^8$ , točnije  $10^4$  po pločici uz razliku potencijala od 1 kV.

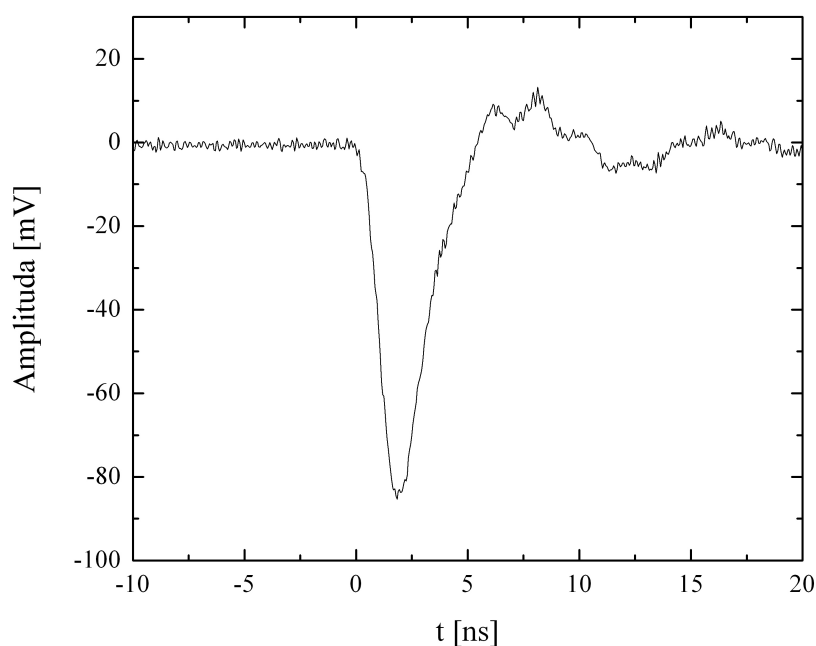
MCP detektori u korištenim vremenskim stanicama nalaze se na razlici potencijala od 1.9 kV što daje pojačanje od  $\sim 10^8$ . Da bi bili sigurni u razliku potencijala na MCP detektoru, koja se postiže pomoću djelitelja napona (slika 4.1), treba znati njegov unutrašnji otpor. Unutrašnji otpor MCP detektora na  $T_1$  i  $T_2$  određen je na temelju Ohmovog zakona, koji veže struju  $I$  koja teče kroz otpor  $R$  na razlici potencijala  $U$ ,  $I = U/R$ . Mjerena je ovisnost struje o razlici napona na MCP detektoru s otporom od 10 M $\Omega$  u seriji. Rezultati mjerenja prikazani su na slici 4.5.



**Slika 4.5** Mjerenje otpora MCP detektora na stanicama  $T_1$  i  $T_2$

Prilagodbom pravca dobiven je unutrašnji otpor MCP detektora, na stanici  $T_1$  on iznosi  $(2065 \pm 13) \text{ M}\Omega$ , a na stanici  $T_2$   $(134 \pm 4) \text{ M}\Omega$ .

Anoda (slika 4.1) služi za skupljanje lavine elektrona koja izlazi iz MCP detektora (anoda je obično na nešto pozitivnijem naponu nego izlaz iz MCP detektora). Zbog kratkog putovanja elektrona kroz MCP detektor dobiveni signal je vrlo brz (kratko vrijeme porasta). Na slici 4.6 prikazan je vremenski izgled signala iz MCP detektora snimljen 5 GHz osciloskopom.



**Slika 4.6** Vremenski signal iz MCP detektora snimljen 5 GHz osciloskopom

Visine signala variraju od nekoliko mV pa sve do stotinu mV (ovisno o vrsti iona koji proizvode sekundarne elektrone), a vrijeme porasta je uvijek manje od 1 ns. Da bi se izbjegla razmazanost u vremenskoj razlučivosti, zbog dinamičkog raspona signala, koristi se CFD diskriminator koji takve brze negativne signale pretvara u logičke (kvadratni signal, jednake visine i vremenskog porasta) [Leo87]. Šum, koji se nalazi desno od negativnog signala (slika 4.6), dolazi zbog refleksije između anode i izlaza iz MCP detektora. Refleksija je znatno smanjena dodavanjem kapaciteta od 1000 pF između MCP izlaza i uzemljenja (slika 4.1).

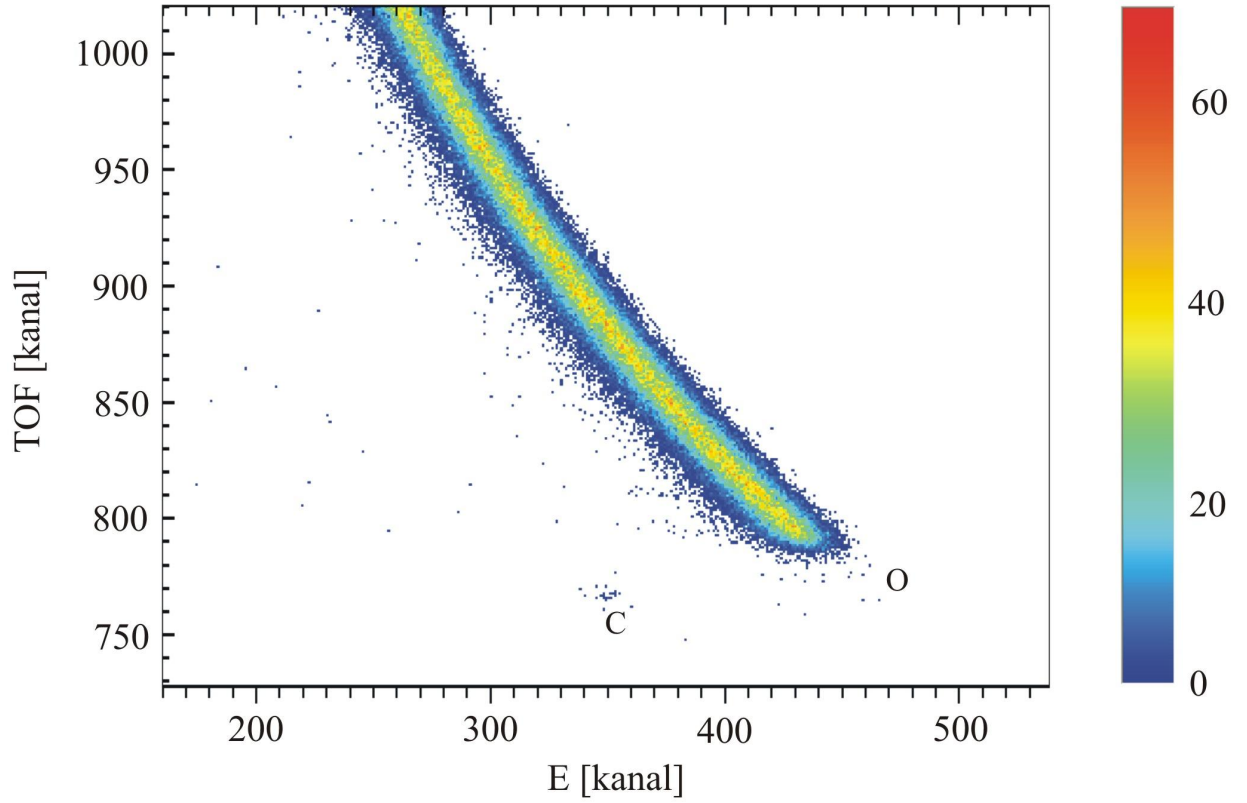
## **Poglavlje V**

### **KARAKTERISTIKE TOF-ERDA SPEKTROMETRA**

Za kvantitativnu analizu dobivenih eksperimentalnih spektara potrebno je poznavati karakteristike TOF-ERDA spektrometra. Intrinzična vremenska razlučivost i efikasnost spektrometra direktno utječu na rezultate analize (dubinski profil koncentracije elemenata). Podaci o masenoj i dubinskoj razlučivosti sistema pomažu kod optimizacije eksperimenta za određeni uzorak (određivanje vrste ionskog snopa, energije i ulaznih kuteva). Rezultati mjerenja karakteristika spektrometra biti će kasnije detaljnije prikazani.

#### **5.1 Mjerenje intrinzične vremenske razlučivosti spektrometra**

Intrinzična vremenska razlučivost sistema dobivena je mjerenjem raspršenja snopa kisika na meti silicija pri energijama od 1.5, 2.5, 3.75, 5, 7, 9 i 12 MeV. Karakteristična 2D TOF-E koincidentna mapa (za 3.75 MeV kisik) nalazi se na slici 5.1.

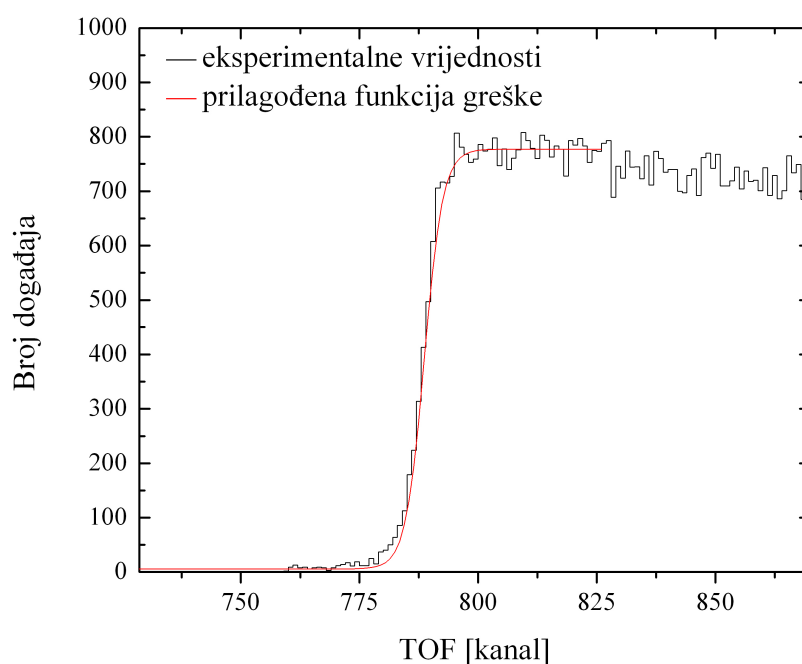


**Slika 5.1** 2D TOF-E koincidentna mapa raspršenog 3.75 MeV O na Si

Događaji koji pripadaju izmjerenom raspršenom kisiku projicirani su na vremensku os. Na slici 5.2 nalazi se ta projekcija, tj. vremenski spektar raspršenog O na Si na čiji rub je prilagođena funkcija greške (*engl.* error function, Erf) [Abr84]:

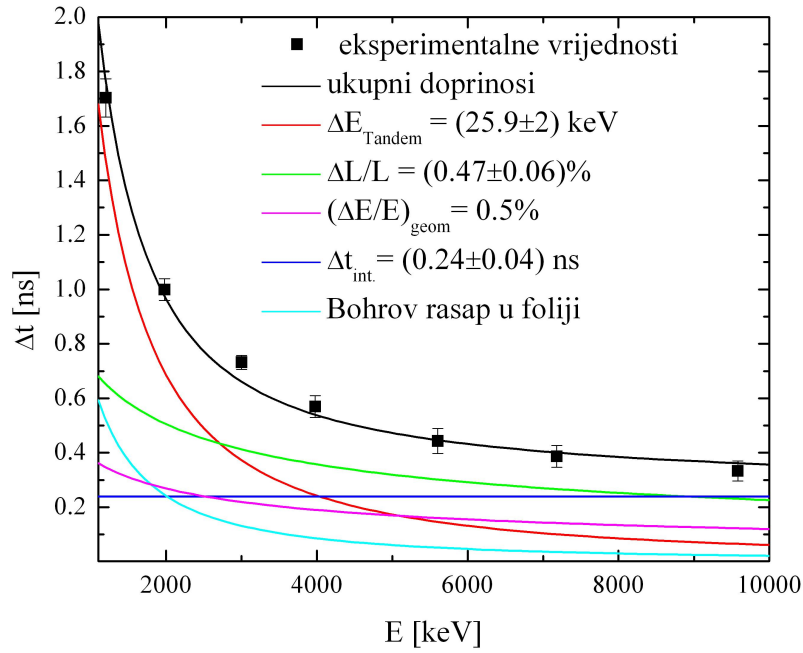
$$A_1 + \frac{A_2 - A_1}{2} \left( 1 + \operatorname{Erf} \left( \frac{x - x_0}{\sigma \sqrt{2}} \right) \right), \quad (5.1.1)$$

gdje je  $A_1$  minimum, a  $A_2$  maksimum visine ruba,  $x_0$  položaj ruba na polovici visine, a  $\sigma$  standardna devijacija nagiba ruba.



**Slika 5.2** Vremenska projekcija (spektar) raspršenog O na Si i prilagođena funkcija greške

Za kalibraciju vremenske osi korištene su vrijednosti  $x_0$  (kanali) iz prilagodbe funkcije greške i poznate vrijednosti vremena proleta  $t_0$  (ns) izračunate na osnovi kinematike raspršenja s površine mete (jednadžbe 2.1.4 i 3.3.1). Površinska vremenska razlučivost se definira kao FWHM ruba, tj.  $2.35 \times \sigma \times a$ , gdje je  $\sigma$  standardna devijacija iz (5.1.1), a  $a$  je koeficijent pravca iz kalibracije vremenske osi. Ovisnost površinske vremenske razlučivosti o detektiranoj energiji kisika prikazana je na slici 5.3. Na mjerene vrijednosti prilagođena je krivulja (3.3.1) koja uzima u obzir fizikalne doprinose razlučivosti te intrinzičnu vremensku razlučivost spektrometra. Geometrijski doprinos ukupnoj vremenskoj razlučivosti,  $\Delta E / E = 0.5\%$ , izračunat je preko izraza (3.2.2), a energijsko rasipanje dobiveno je iz Bohrove formule (izraz 2.3.8).



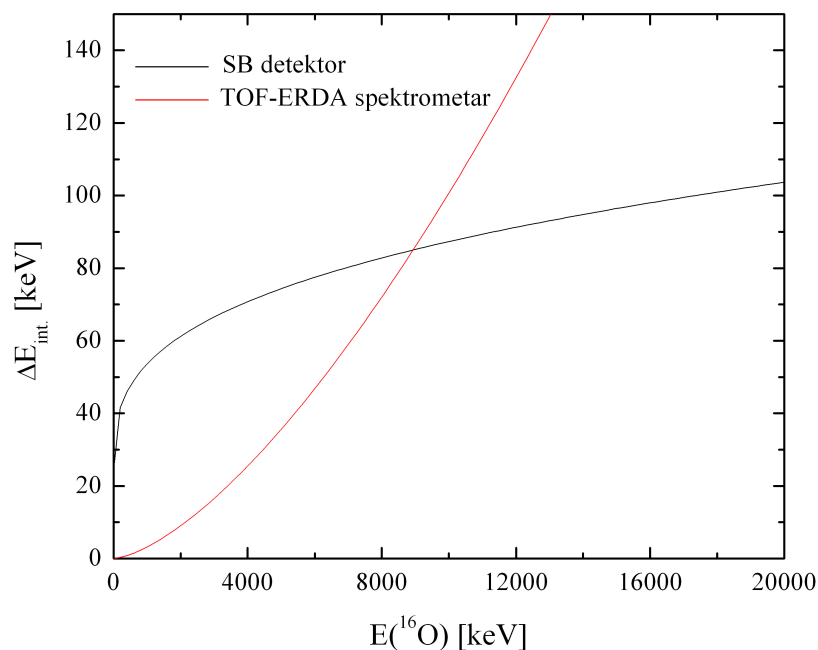
**Slika 5.3** Ovisnost površinske vremenske razlučivosti za kisik raspršen na siliciju

Doprinos od razlike u putu,  $\Delta L / L = (0.47 \pm 0.06)\%$ , odgovara vrijednosti koju su dobili Kottler et al. u [Kot06]. Vrijednost tandem efekta,  $\Delta E_{\text{Tandem}} = (25.9 \pm 2) \text{ keV}$  je istog reda veličine kao i u [Gia07a], te [Gia08].

Intrinzična vremenska razlučivost sistema iznosi  $\Delta t_{\text{int.}} = (0.24 \pm 0.04) \text{ ns}$  i slična je onoj koju su izmjerili Kim et al. u [Kim98a], te je za otprilike faktor dva bolja od sistema istog dizajna opisanog u [Kot06] i [Gia08]. Ako pretpostavimo da su START i STOP stanica jednakih karakteristika, onda je vremenska razlučivost jedne vremenske stanice dana s  $\Delta t_{\text{int.}} / \sqrt{2}$ , tj. 170 ps. Taj rezultat puno je lošiji od 26 ps predviđenih simulacijom u poglavlju 4.2. Treba naglasiti kako je razlog tome kutna i energijska raspodjela sekundarnih elektrona, te nesavršenost raspodjele električnog polja u vremenskoj stanici.

Na slici 5.4 nalazi se intrinzična energijska razlučivost SB poluvodičkog detektora i TOF-ERDA spektrometra ( $\Delta t_{\text{int.}}$  preračunato u  $\Delta E_{\text{int.}}$ ) u ovisnosti o energiji kisika.



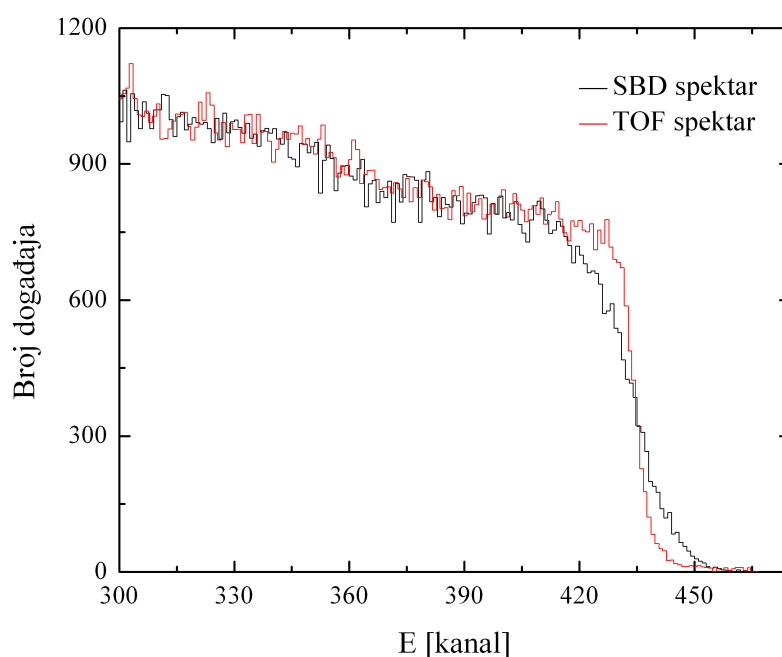


**Slika 5.4** Ovisnost intrinzične energijske razlučivosti SB poluvodičkog detektora i intrinzične energijske razlučivosti TOF-ERDA spektrometra o energiji kisika

Intrinzična energijska razlučivost SB detektora opisana je krivuljom [Hin90]:

$$A + B \times E^{1/3}, \quad (5.1.2)$$

gdje je su parametri  $A$  i  $B$  ovisni o masi detektiranog iona, za kisik iznose  $A = 24.4 \text{ keV}$ , te  $B = 2.92 \text{ keV}^{2/3}$  [Hin90]. Pretpostavljeno je da su karakteristike mjerenog [Hin90] i našeg poluvodičkog detektora jednake. Sa slike 5.4 jasno je vidljivo da je za energiju kisika, manju od 9 MeV, intrinzična energijska razlučivost TOF-ERDA spektrometra manja, te da je puno bolja na niskim energijama u usporedbi s intrinzičnom razlučivošću poluvodičkog detektora. Zbog toga se prilikom analize u obzir trebaju uzeti vremenski spektri i po potrebi ih treba prebaciti u pripadne energijske spektre (ovisno o programu pomoću kojeg se radi analiza). Slika 5.5 prikazuje izgled energijskog spektra raspršenog kisika, energije 3.75 MeV, na siliciju snimljenog SB detektorom i TOF spektrometrom.



**Slika 5.5** Energijski spektar raspršenog kisika, energije 3.75 MeV, na siliciju snimljenog SB detektorom i TOF spektrometrom

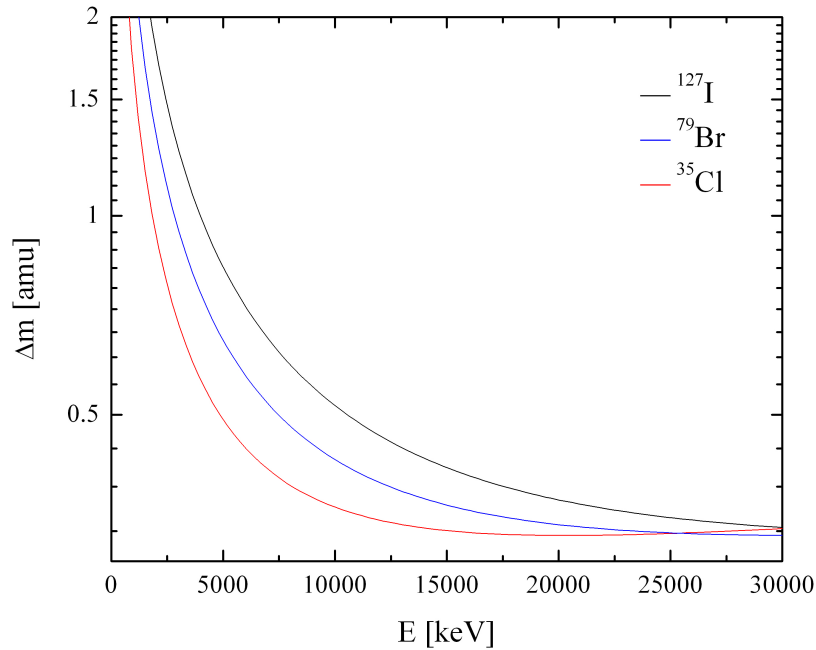
Jasno se vidi da je rub spektra kisika, dobiven konverzijom iz vremenskog spektra, strmiji od ruba spektra iz SB detektora, tj. da je intrinzična energijska razlučivost TOF-ERDA spektrometra bolja od intrinzične razlučivosti SB detektora. Ujedno, prednost kod korištenja vremenskog spektra je u tome što kalibracija, za razliku od SB detektora, nije ovisna o masi iona. Razlozi nelinearnost odaziva SB detektora za teške ione su mrtvi sloj detektora, rekombinacija naboja parova elektron-šupljina, te raspršenje iona na atomima rešetke [Roc03], [Zha02] i [Cli90].

## 5.2 Masena razlučivost

Relativna masena razlučivost [Raz03] definira se kao:

$$\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 = \left(2\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2, \quad (5.2.1)$$

gdje je  $m$  masa detektiranog iona,  $\Delta E$  intrinzična energijska razlučivost SB detektora (izraz 5.1.2),  $E$  energija detektiranog iona,  $\Delta t$  ukupna vremenska razlučivost sistema (3.3.1), a  $t$  vrijeme proleta. Na slici 5.5 prikazana je izračunata ovisnost masene razlučivosti (u atomskim jedinicama mase) za  $^{16}\text{O}$  o energiji ulaznih snopova  $^{127}\text{I}$ ,  $^{79}\text{Br}$  i  $^{35}\text{Cl}$ .

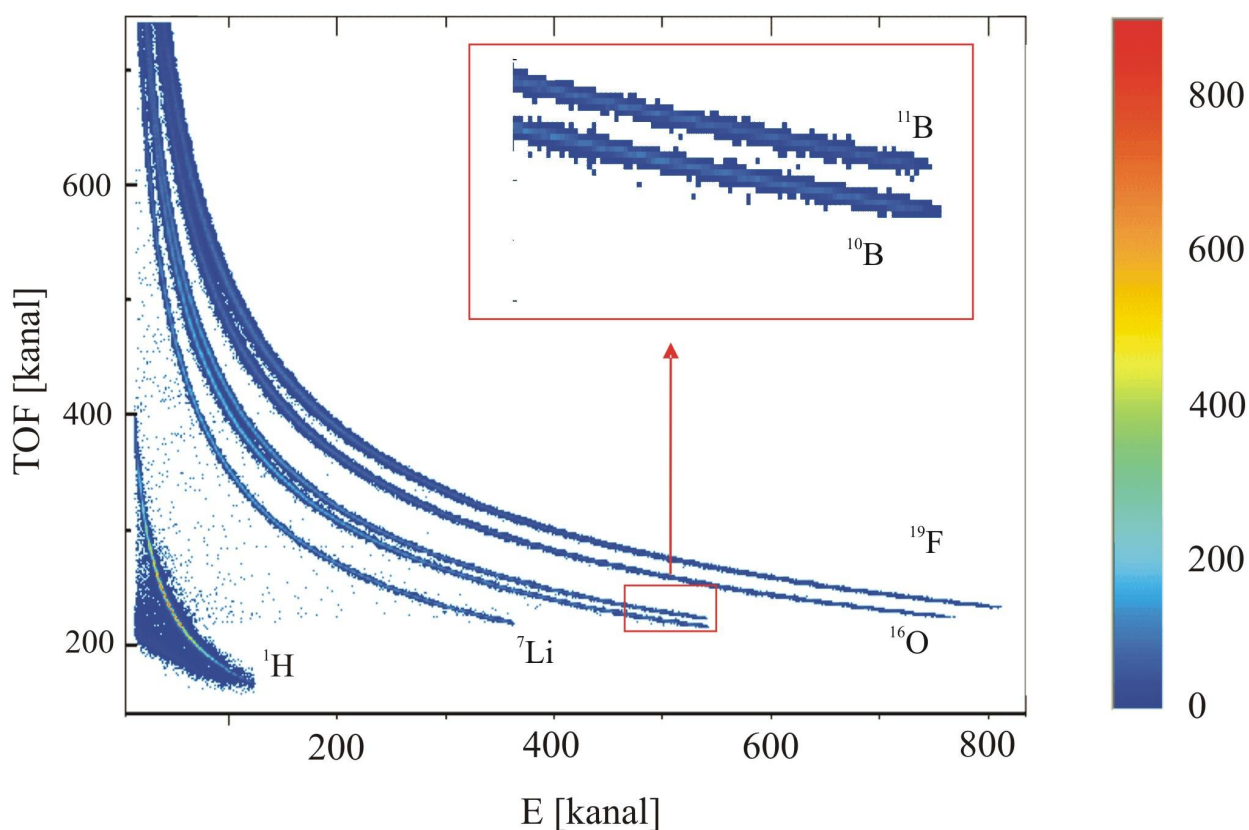


**Slika 5.5** Ovisnost masene razlučivosti za  $^{16}\text{O}$  o energiji ulaznog snopa

Vidljivo je da je masena razlučivost manja od 1 amu za energije snopova veće od 5 MeV. Ujedno je masena razlučivost bolja za snopove koji su po masi bliži detektiranom ionu zbog ovisnosti energije izbijenog iona o masi ulaznog snopa (kinematički faktor, izraz 2.1.3).

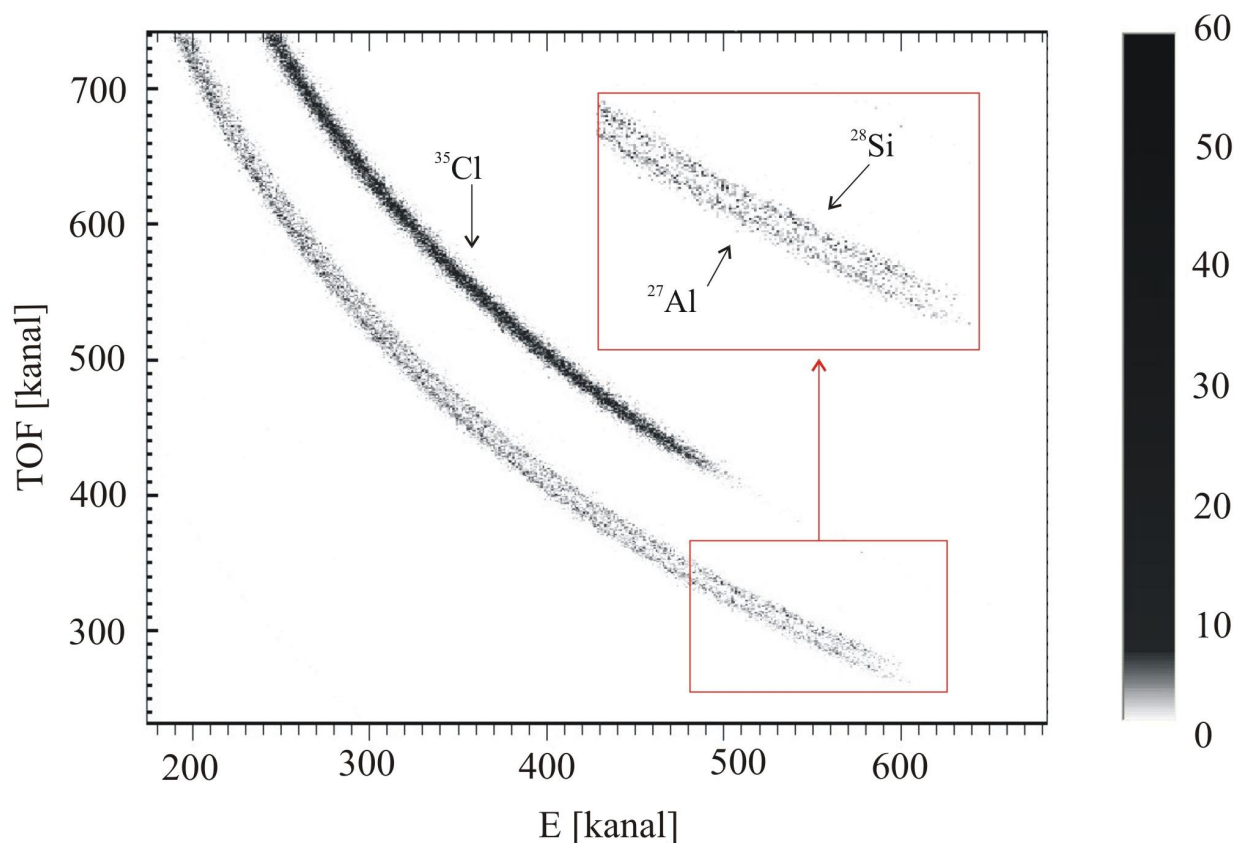
Slika 5.6 prikazuje preklap 2D koincidentnih TOF-E spektara raspršenih iona  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{16}\text{O}$  i  $^{19}\text{F}$  različitih energija na zlatu. Izotopi  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$  su jasno odvojeni, tako da je

oko tih masa  $\Delta m < 1$  amu. Ujedno se može uočiti kako se masena razlučivost kviri s opadanjem energije detektiranih iona.



**Slika 5.6** Koincidentna 2D mapa raspršenih iona  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{16}\text{O}$  i  $^{19}\text{F}$  različitih energija na Au

Da bi se pokazalo kolika je masena razlučivost TOF-ERDA spektrometra napravljen je eksperiment raspršenja 35 MeV  $^{35}\text{Cl}$  na metama  $^{27}\text{Al}$  i  $^{28}\text{Si}$ . Na slici 5.7 prikazana je mapa sastavljena od preklopljenih 2D TOF-E koincidentnih spektara izbijenih  $^{27}\text{Al}$  i  $^{28}\text{Si}$ .



**Slika 5.7** Mapa sastavljena od preklopljenih 2D TOF-E koincidentnih spektara izbijenih  $^{27}\text{Al}$  i  $^{28}\text{Si}$

Krivulje koje pripadaju  $^{27}\text{Al}$  i  $^{28}\text{Si}$  su jasno odvojene, tako da se može zaključiti kako je masena razlučivost ovog sistema  $\sim 1$  amu do mase 28 amu.

Faktor koji najviše utječe na masenu razlučivost TOF-ERDA spektrometra (izraz 5.2.1) je intrinzična razlučivost SB poluvodičkog detektora [Kot06] i [Döb05]. Kottler et al. [Kot06] su pokazali da se upotrebom plinskog detektora umjesto poluvodičkog može postići masena razlučivost  $\Delta m = 1$  amu sve do  $m = 40$  amu. Razlog tome je što plinski detektori imaju puno bolju intrinzičnu energijsku razlučivost za ione teže od  $^4\text{He}$  [Mal09] i [Döb04]. Još jedna od velikih prednosti plinskih detektora je u tome što ne trpe oštećenje prilikom ozračivanja teškim ionima, za razliku od poluvodičkih detektora kod kojih dolazi do stvaranja defekata u kristalnoj rešetci i samim time do pogoršanja intrinzične energijske razlučivosti s vremenom.

### 5.3 Efikasnost TOF-ERDA spektrometra

Efikasnost detekcije iona TOF-ERDA spektrometrom direktno je povezana s brojem elektrona koje ion izbije iz folije u vremenskoj stanici. Što je veći broj sekundarnih elektrona to je veća vjerojatnost da će nastali vremenski signal iz MCP detektora biti veći od minimalnog signala potrebnog za okidanje elektronike za mjerenje vremena proleta. Ujedno je efikasnost veća što je prag za okidanje (prag CFD-a) niži. U poglavlju 4.1 navedeno je već kako je broj sekundarnih elektrona proporcionalan zaustavnoj moći iona (elektronskoj zaustavnoj moći) u foliji [Ste57], tj. ovisi o vrsti i energiji iona, te o vrsti folije. Iz tog se može zaključiti da će efikasnost detekcije TOF-ERDA spektrometra biti lošija za lake elemente kao što su H i He jer oni imaju manju zaustavnu moć u materijalu (proporcionalna je kvadratu atomskog broja, izraz 2.3.4).

U većini TOF-ERDA spektrometara u vremenskim se stanicama koriste obične ugljikove folije debljine približno 10 nm. Napravljena su mjerenja koja pokazuju da je relativna efikasnost sustava za detekciju teških elemenata ( $Z > 3$ ) približno 100 %. Ta efikasnost naglo pada što je veća energija za elemente lakše od Li. Za H relativna efikasnost iznosi oko 5 % za energiju od 2 MeV i približno 20 % za energiju 0.5 MeV, [Gia08], [Kot06] i [Zha99]. Zbog male efikasnosti detekcije vodika TOF-ERDA postaje neprikladna za mjerenje H u uzorcima, te se on mora analizirati drugim metodama. Jedna od tih metoda je ERDA sa zaustavnom folijom. Debljina folije izabere se tako da kroz nju može proći samo vodik, a ostali, teži ioni, se zbog veće zaustavne moći u njoj zaustave i ne uđu u SB detektor. Debela folija znači i veći rasap u energiji (izraz 2.3.8) te značajan gubitak u dubinskoj razlučivosti za vodik.

Svi ovi problemi vezani uz detekciju vodika pomoću TOF-ERDA spektrometra navode na razmišljanje o preinaci sustava tako da se poveća efikasnost detekcije lakih elemenata. Jedan od načina da se poveća broj elektrona izbijenih iz folije je da se folija obloži tankim slojem izolatora. Pokazano je da su izolatori puno bolji emiteri elektrona od metala i poluvodiča [Kim98b]. Razlog tome je što elektroni u izolatoru trpe manje raspršenja na putu do površine i što je površinska potencijalna barijera niža [Bab71], [Kön75], [Alo79] i [Jac94].

Vremenske stanice u predstavljenom spektrometru napravljene su s DLC folijama [Lie06] debljine 2 nm koje su presvučene 9 nm debelim filmom izolatora LiF.

Cjelokupna efikasnost detektora,  $\eta'$ , važna je kada se koncentracija elemenata određuje preko poznatog broja ulaznih čestica, prostornog kuta detektora i apsolutnih udarnih presjeka. Praktičnije je mjeriti relativnu efikasnost detektora,  $\eta$ , koja je dana omjerom:

$$\eta = \frac{\text{broj događaja detektiranih u SB detektoru u koincidenciji s TOF}}{\text{broj događaja detektiranih u SB detektoru bez koincidencije (100\%)}} \quad (5.3.1)$$

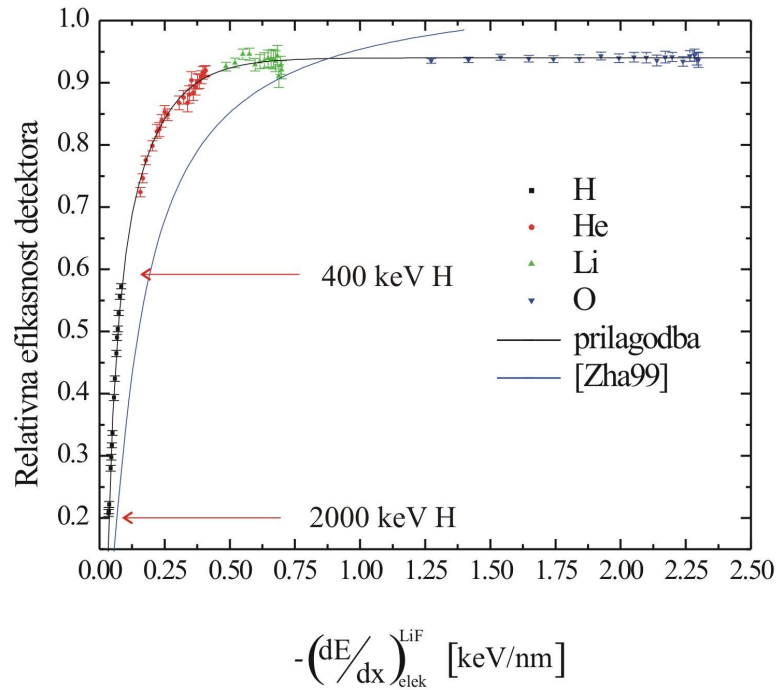
Veza totalne i relativne efikasnosti dana je izrazom:

$$\eta' = \eta \alpha_1 \alpha_2 (1 - \beta), \quad (5.3.2)$$

gdje su  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  optičke propusnosti START i STOP stanica (u opisanom slučaju je  $\alpha_1 \alpha_2 = 0.74$ ), a  $\beta$  je udio čestica raspršenih izvan prostornog kuta detektora  $\Delta\Omega$  zbog otklona u foliji START detektora. Jačina otklona u START foliji detektora ovisi o energiji i vrsti iona (veća za teže ione), pa i totalna efikasnost ima istu ovisnost. Zato se analiza spektara mora raditi MC programima koji mogu simulirati efekt otklona u prvoj foliji.

U ovom radu izvršeno je mjerenje relativne efikasnosti TOF-ERDA spektrometra o energiji i vrsti detektiranih iona. Raspršeni su 2 MeV H, 7 MeV He, 2.5 MeV Li i 7 MeV O na debeloj meti zlata (50  $\mu\text{m}$ ). Sakupljeni su energijski spektri u čestičnom detektoru u koincidenciji s vremenom proleta, ali istovremeno i bez koincidencije. Kalibracija energijske osi SB detektora napravljena je multivarijativnom analizom [Bou94] zbog ovisnosti kalibracije o masi detektiranog iona (poglavlje 5.1). Relativna efikasnost detektora izračunata je preko izraza (5.3.1). Važno je napomenuti da se ovim eksperimentom dobije relativna efikasnost za široki raspon energija jer se može iskoristiti cijeli energijski spektar elastično raspršenih iona H, He, Li i O na Au.

Na slici 5.8 prikazana je ovisnost relativne efikasnosti detektora o elektronskoj zaustavnoj moći iona u foliji LiF (prag na CFD-u postavljen je na -5 mV).



**Slika 5.8** Relativna efikasnost TOF-ERDA detektora u ovisnosti o elektronskoj zaustavnoj moći u LiF

Prednost prikaza relativne efikasnosti o elektronskoj zaustavnoj moći, a ne o energiji i vrsti iona, je u tome što na taj način dobijemo univerzalnu krivulju. Dovoljno je poznavati energiju s kojom je određeni ion detektiran, te se tada pomoću programa SRIM 2008 [Zie04] izračuna elektronska zaustavna moć, i iz prilagođene krivulje efikasnosti može se naći relativna efikasnost detekcije (izraz 5.3.3). Na mjerene vrijednosti prilagođena je sljedeća empirijska krivulja:

$$\eta\left(-\frac{dE}{dx}\right) = a - b \exp\left(\frac{-dE/dx}{t_1}\right) - c \exp\left(\frac{-dE/dx}{t_2}\right). \quad (5.3.3)$$

Za parametre  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $t_1$  i  $t_2$  dobivene su sljedeće vrijednosti:

$$a = (0.940 \pm 0.002)$$

$$b = (0.95 \pm 0.06)$$

$$c = (0.59 \pm 0.05)$$

$$t_1 = (0.029 \pm 0.003) \text{ keV} / \text{nm}$$

$$t_2 = (0.139 \pm 0.007) \text{ keV} / \text{nm}$$



Energije iona H, He, Li i O izabrane su tako da pokrivaju raspon u elektronskoj zaustavnoj moći u LiF od 0.03 keV/nm do 2.3 keV/nm.

Ujedno je, za usporedbu, prikazana i krivulja efikasnosti za TOF-ERDA sistem u Helsinkiju [Zha99]. Iz slike 5.8 vidljivo je da je dobivena relativna efikasnost za 400 keV H oko 60%, a za 2000 keV H približno 20%. Relativna efikasnost je veća za faktor 3 (400 keV H), odnosno faktor 4 (2000 keV H) u odnosu na dosadašnje sisteme [Gia08], [Kot06] i [Zha99].

Važno je napomenuti da relativna efikasnost sustava teži k 94%, a ne k 100%. Razlog tome su rupice koje mogu nastati u procesu stvaranja DLC folije, te je folija u određenom postotku propusna za detekciju iona.

Korištenjem LiF folija, umjesto običnih ugljikovih, može se povećati relativna efikasnost TOF-ERDA spektrometra za detekciju lakih elemenata (H, He i Li). Posebno je važno povećanje relativne efikasnosti za detekciju vodika i to za faktor 4. S tom promjenom TOF-ERDA spektroskopija, uz ostale elemente, postaje prikladna i za analizu vodika, što je izuzetno važno. Tako nisu potrebna dodatna mjerenja za vodik drugim metodama (ERDA sa zaustavnom folijom). Detaljniji opis analize vodika TOF-ERDA spektroskopijom (dubinska razlučivost, osjetljivost) nalazi se u 6. poglavlju.

## 5.4 Dubinska razlučivost TOF-ERDA spektrometra

Dubinska razlučivost sistema definira se kao omjer ukupne energijske razlučivosti i efektivne zaustavne moći (izraz 3.2.5). Efektivna zaustavna moć ovisi o vrsti i energiji ulaznog iona, geometriji eksperimenta, te o vrsti i energiji izlaznog iona i matrici (sastavu mete) u kojoj se nalazi [Szi95]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{eff} = \left[ K \left(\frac{dE}{dx}\right)_{in} \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{out} \frac{1}{\cos \beta} \right], \quad (5.4.1)$$

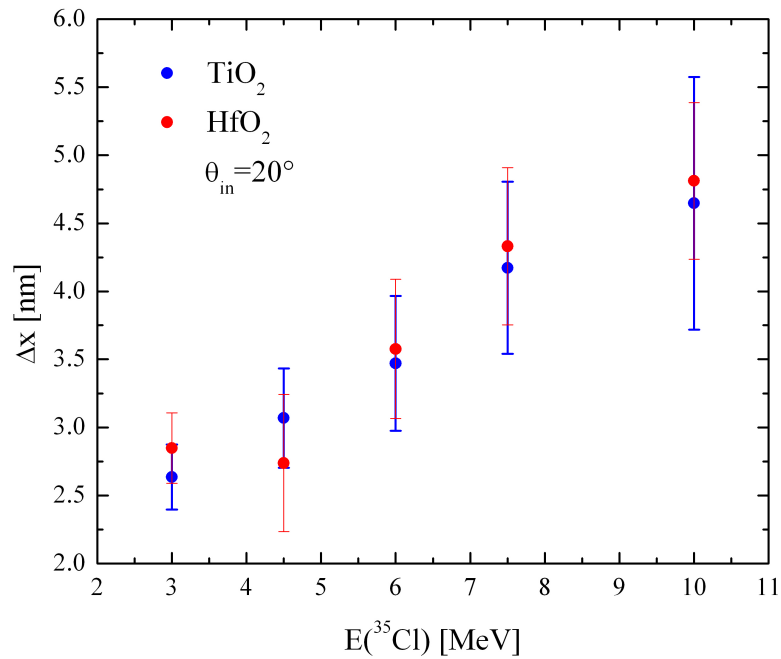
gdje su  $\alpha$  i  $\beta$  kutevi definirani na slici 3.1,  $K$  je kinematički faktor (izraz 2.1.3), a  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{in}$  i

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{out}$  su zaustavne moći ulaznog odnosno izlaznog iona.

Napravljena su mjerenja ovisnosti dubinske razlučivosti za kisik o energiji i vrsti ulaznog snopa, upadnom kutu na površinu mete, matrici iz koje se izbija kisik i dubini na kojoj se mjeri. Za mjerenja je korišten snop iona  $^{35}\text{Cl}$  energije od 3 do 10 MeV, te mete  $\text{TiO}_2$  i  $\text{HfO}_2$  koje predstavljaju laku i tešku matricu. Da bi se dobila ovisnost dubinske razlučivosti s dubinom u uzorku korištene su mete  $\text{TiO}_2$  i  $\text{HfO}_2$  (filmovi) nominalnih debljina od 10, 20, 30, 40 i 50 nm.

Filmovi su napareni na debelu podlogu silicija, a prave vrijednosti debljina dobivene su iz TOF-ERDA mjerenja:  $\text{TiO}_2$  uzorci bili su debeli 10, 17.2, 26, 34.4 i 42.3 nm, a  $\text{HfO}_2$  filmovi 6.8, 14.3, 19.1, 27 i 35 nm. Energijska razlučivost dobivena je iz prilagodbe funkcije greške na rub vremenskog spektra kisika, a efektivna zaustavna moć računata je pomoću programskog paketa SRIM 2008 [Zie04].

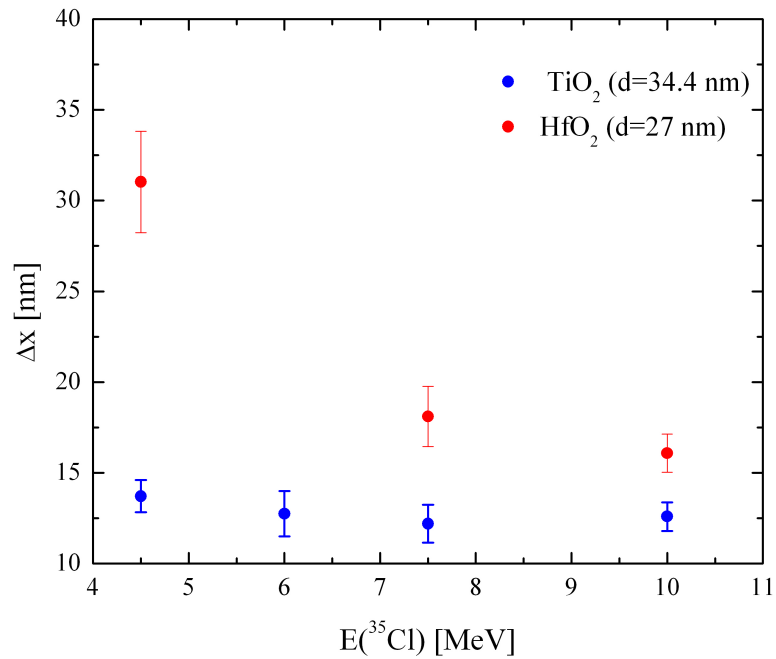
Na slici 5.9 prikazana je ovisnost površinske dubinske razlučivosti za kisik u matricama  $\text{TiO}_2$  i  $\text{HfO}_2$  o energiji ulaznog snopa  $^{35}\text{Cl}$ , uz fiksni upadni kut  $\theta_{in} = 20^\circ$  u odnosu na površinu mete.



**Slika 5.9** Ovisnost površinske dubinske razlučivosti za kisik u matricama  $\text{TiO}_2$  i  $\text{HfO}_2$  o energiji ulaznog snopa  $^{35}\text{Cl}$

Dubinska razlučivost na površini to je bolja što je energija ulaznog snopa manja. Efektivna zaustavna moć raste s energijom snopa, no ukupna energijska razmazanost (izraz 3.3.2) puno brže raste zbog geometrijskog doprinosa (izraz 3.2.2). Uzimajući u obzir oba doprinosa rezultat je da se površinska dubinska razlučivost kvadrira s porastom energije snopa.

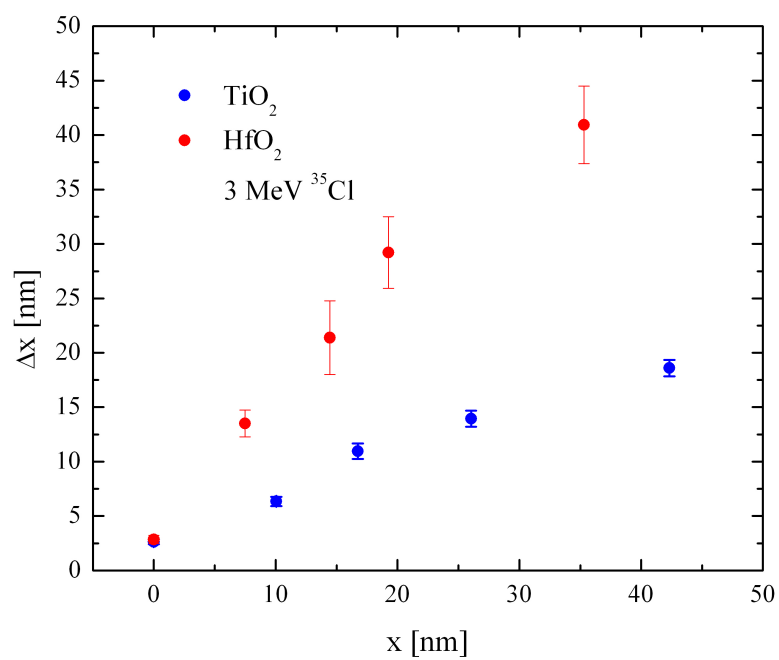
TOF-ERDA spektri skupljani su vrlo kratko vrijeme kako bi se smanjilo oštećenje i gubitak kisika iz mete, tako da je statistika u spektrima mala, te zbog toga neke mjerene točke imaju grešku i do 20%. Zanimljivo je, međutim, pogledati ponašanje dubinske razlučivosti na određenoj dubini u meti u ovisnosti o energiji snopa (slika 5.10). Iz slike se može zaključiti da se pojavljuje suprotni efekt od onog na površini mete.



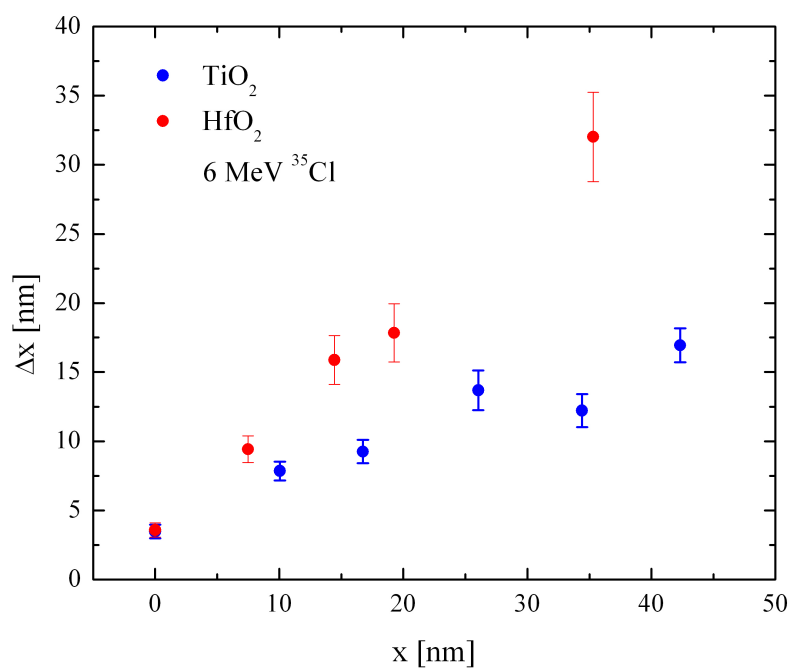
**Slika 5.10** Ovisnost dubinske razlučivosti za kisik na dubini 34.4 nm u TiO<sub>2</sub> i 27 nm u HfO<sub>2</sub> o energiji snopa <sup>35</sup>Cl (upadni kut je 20° na površinu mete).

Što je energija snopa niža to je dubinska razlučivost lošija. Uzrok tome je energijski rasap i dominantno višestruko raspršenje na dubini koje je izraženije za manje ulazne energije snopa, te efektivna zaustavna moć koja pada s energijom ulaznih iona. Ujedno je i dubinska razlučivost lošija u težoj nego u lakoj matrici jer su doprinosi ukupnoj energijskoj razmazanosti (posebno višestruko raspršenje) veći.

Na slikama 5.11 i 5.12 prikazana je ovisnost dubinske razlučivosti za kisik o dubini u TiO<sub>2</sub> i HfO<sub>2</sub> za 3 i 6 MeV ione <sup>35</sup>Cl i upadni kut od 20° na površinu mete.



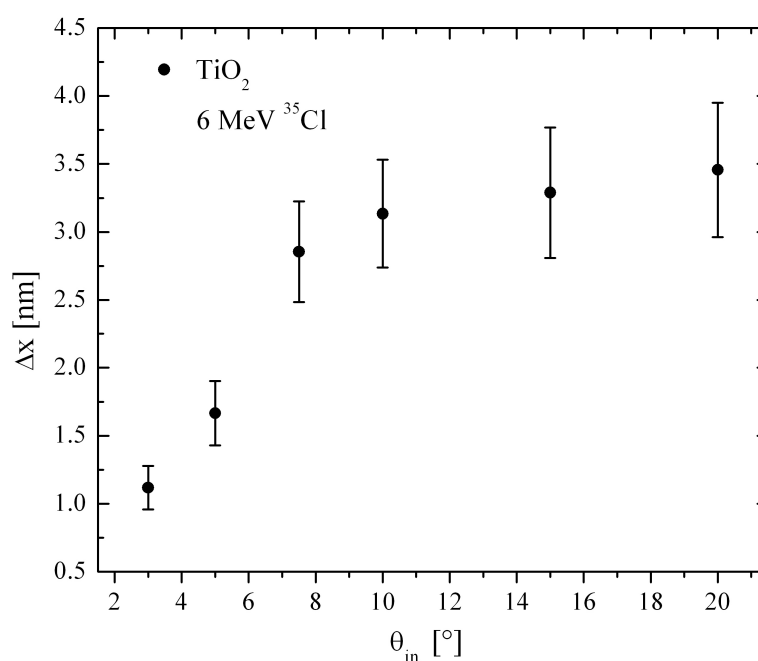
**Slika 5.11** Ponašanje dubinske razlučivosti za kisik s dubinom u TiO<sub>2</sub> i HfO<sub>2</sub> za 3 MeV  $^{35}\text{Cl}$  i  $\theta_{in} = 20^\circ$



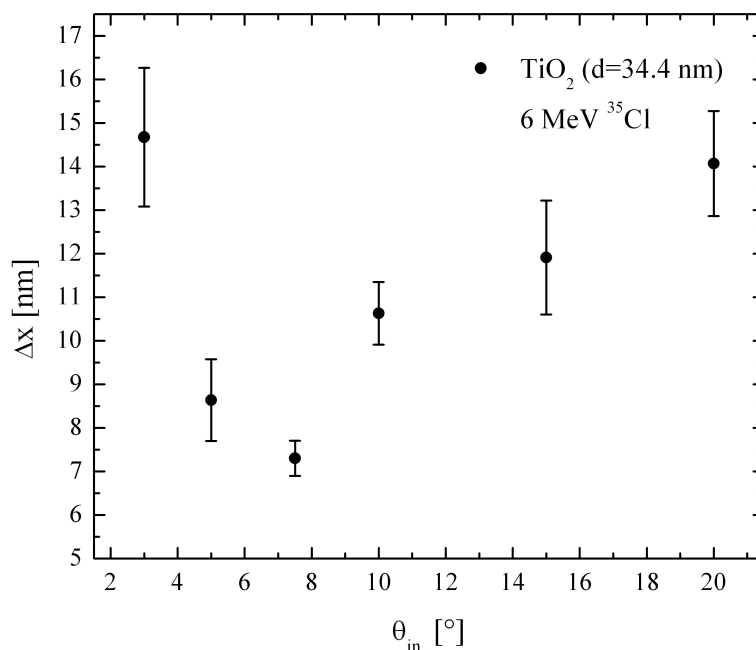
**Slika 5.12** Ponašanje dubinske razlučivosti za kisik s dubinom u TiO<sub>2</sub> i HfO<sub>2</sub> za 6 MeV  $^{35}\text{Cl}$  pri  $\theta_{in} = 20^\circ$

Dubinska razlučivost se pogoršava s dubinom u meti i težinom matrice. Razlog takvog ponašanja je energijski rasap i višestruko raspršenje koji su to veći što smo dublje u meti te što je matrica teža. Ujedno, s dubinom u meti padaju energija snopa i efektivna zaustavna moć. Za 6 MeV  $^{35}\text{Cl}$  rezultati dubinske razlučivosti su bolji (osim blizu površine) nego za 3 MeV  $^{35}\text{Cl}$  jer je višestruko raspršenje manje za više energije snopa na istoj dubini, a efektivna zaustavna moć veća.

Na kraju je napravljeno mjerenje ovisnosti dubinske razlučivosti za kisik u  $\text{TiO}_2$  o upadnom kutu (u odnosu na površinu mete) snopa  $^{35}\text{Cl}$ , energije 6 MeV.



**Slika 5.13** Ovisnost površinske dubinske razlučivosti za kisik u  $\text{TiO}_2$  o upadnom kutu (u odnosu na površinu mete) snopa  $^{35}\text{Cl}$ , energije 6 MeV



**Slika 5.14** Ovisnost dubinske razlučivosti za kisik u  $\text{TiO}_2$ , na dubini od 34.4 nm, o upadnom kutu (u odnosu na površinu mete) snopa  $^{35}\text{Cl}$ , energije 6 MeV

Iz slike 5.13 vidljivo je da što je manji upadni kut snopa to je bolja dubinska razlučivost pri površini. Razlog takve ovisnosti leži u izrazu (5.4.1) iz kojeg je vidljivo da prvi član u efektivnoj zaustavnoj moći ovisi o upadnom kutu snopa kao  $1/\cos(90^\circ - \theta_{in})$ . Međutim, na dubini od 34.4 nm u  $\text{TiO}_2$ , ovisnost dubinske razlučivosti o upadnom kutu snopa drugačija je (slika 5.14), tj. postoji minimum dubinske razlučivosti na oko  $\theta_{in} \approx 7^\circ$ . To je rezultat natjecanja između kvarenja energijske razlučivosti (što je kut manji to snop "vidi" deblju metu i energijska razlučivost je lošija) i povećanja efektivne zaustavne moći zbog smanjena ulaznog kuta.

Za  $\theta_{in} = 3^\circ$  i 6 MeV  $^{35}\text{Cl}$  snop površinska dubinska razlučivost za kisik u  $\text{TiO}_2$  je približno 1 nm (slika 5.13). Sličan bi se rezultat dobio i za teži snop iona, npr.  $^{197}\text{Au}$ . Efektivna zaustavna moć u tom je slučaju manja, jednako kao i energija izbijenog kisika. Samim time i geometrijski doprinos u ukupnoj energijskoj razmazanosti je također manji. Rezultati na dubini u uzorku s ionima  $^{197}\text{Au}$  bi bili znatno lošiji od onih s  $^{35}\text{Cl}$  jer je efekt višestrukog raspršenja veći što je ion teži.

Optimiziranje eksperimentalnih uvjeta ovisno je o vrsti i debljini uzorka, te o području uzorka koji se želi analizirati/dubinski profilirati (površina i cijela dubina uzorka). Ako promatramo površinski sloj ( $\sim 10$  nm), najbolje je odabrati što manji upadni kut i što nižu energiju, te teži ion. Kada se traži dubinski profil debljeg uzorka ( $\sim 100$  nm) onda je najbolje eksperiment napraviti sa što višom energijom snopa i pod upadnim kutem od npr.  $20^\circ$ , sa što lakšim ionima u snopu jer je za njih doprinos od višestrukog raspršenja manji.

Površinska dubinska razlučivost od 1 nm za kisik u  $\text{TiO}_2$  može se dodatno poboljšati ako se smanji ukupni rasap u energiji. Jedinu član na koji se može direktno utjecati u izrazu (3.3.2) je geometrijski doprinos (poglavlje 3.2). On se može smanjiti ako se uvede pozicijski osjetljiv (PS) detektor u TOF-ERDA spektrometar. PS detektor dati će informaciju o kutu detektiranog iona, te će biti moguće napraviti kinematičku popravku energije. Detaljna analiza napravljena je u poglavlju VII u kojem je u detalje opisan napravljen PS detektor, te rezultati poboljšanja površinske dubinske razlučivosti zbog kinematičke popravke energije detektiranih iona.



## Poglavlje VI

### IZMJERENI TOF-ERDA SPEKTRI

U ovom je poglavlju prikazano nekoliko primjera uzoraka mjerenih TOF-ERDA spektrometrom: implantirani vodik u a-Si, nečistoće u SiO<sub>2</sub> filmovima, AlN/TiN višeslojni film, te AlFeCuB slitina. Opisani su rezultati analize (dubinski profili i koncentracije), te usporedba MC i analitičkih kodova. U prvom poglavlju posebna je pažnja posvećena analizi vodika TOF-ERDA spektroskopijom, njezina stabilnost, dubinska razlučivost i osjetljivost (granice detekcije).

#### 6.1 Dubinsko profiliranje vodika TOF-ERDA spektroskopijom

Vodik se pojavljuje u materijalima ili kao jedan od glavnih elemenata (npr. polimeri, organski materijali) ili kao nečistoća (npr. prilikom napanjanja tankih filmova). Prisutnost vodika, već u malim količinama, može jako utjecati na fizikalna, električna i kemijska svojstva metala, poluvodiča i izolatora. Zbog razvoja sve tanjih materijala (filmova debljine približno 10 nm), javlja se potreba za analizom vodika s dubinskom razlučivošću od nekoliko nm i osjetljivošću od nekoliko mikrograma po gramu (*engl.* parts per milion, ppm). Potrebno je vidjeti koje od ostalih metoda mogu analizirati H u uzorku s takvim parametrima.

Auger elektronska spektroskopija i fluorescencija X-zraka su dvije metode koje se koriste za elementalnu analizu, no nažalost ne mogu se iskoristiti za određivanje koncentracije vodika. Raman spektroskopija veoma je osjetljiva metoda za analizu vodika, ali je ograničena na samo nekoliko materijala i tipova molekula koje sadrže vodik [Smi96] i [Tho08]. SIMS je jedna od boljih metoda za elementalnu analizu s dubinskom razlučivošću od nekoliko nm. Međutim, metoda je destruktivna, a samim time i nepogodna za analizu vodika zbog njegove velike mobilnosti. Ujedno je, zbog velikog šuma, za lagane elemente osjetljivost metode mala [Rie98].

Među IBA tehnikama postoji nekoliko metoda za analizu vodika: ERDA, proton-proton raspršenje, te dubinsko profiliranje vodika pomoću uske rezonance (6.5 MeV) u

nuklearnoj reakciji  $^1\text{H}(^{15}\text{N},\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ . Rezonantno profiliranje je metoda koja ima jako dobru dubinsku razlučivost i visoku osjetljivost na vodik [Fel86] i [Tes95], ali takvo mjerenje zahtjeva dosta vremena zbog potrebe da se u malim koracima mijenja ulazna energija snopa i na taj način rezonanca pomiče dublje u uzorak. Metoda proton-proton raspršenja ima vrlo visoku osjetljivost na vodik ( $\sim 1$  ppm), ali je dubinska razlučivost dosta loša zbog male zaustavne moći vodika [Duj96] i [Rei02].

ERDA sa zaustavnom folijom ispred SB detektora pogodna je samo za detekciju H i He (jer se teži elementi zaustave u foliji). Razlog loše dubinske razlučivosti ove metode je energijski rasap u zaustavnoj foliji ispred detektora. Među složenijim ERDA metodama možemo spomenuti: ERDA s plinskim detektorom (tzv.  $\Delta E$ -E teleskopi) [Döb04] i [Ell04], spektrometar koji koristi ionima induciranu emisiju elektrona (*engl.* Ion Induced Electron Emission Spectrometer, IEE) [Ben94], te Q3D magnetski spektrograf [Dol04].

Prednost TOF-ERDA spektroskopije je u tome što se mogu detektirati (razdvojiti), analizirati i dubinski profilirati svi elementi u uzorku do mase 28 amu. Ujedno je energijski rasap puno manji u usporedbi s ERDA spektroskopijom sa zaustavnom folijom jer su korištene folije u vremenskim stanicama znatno tanje. Udarne presjek za izbjicanje vodika s teškim ionima (kao što su Cl, I, Au...) jako je velik zbog faktora mase u Rutherfordovoj formuli (2.2.29), pa je TOF-ERDA osjetljiva na detekciju lakih elemenata.

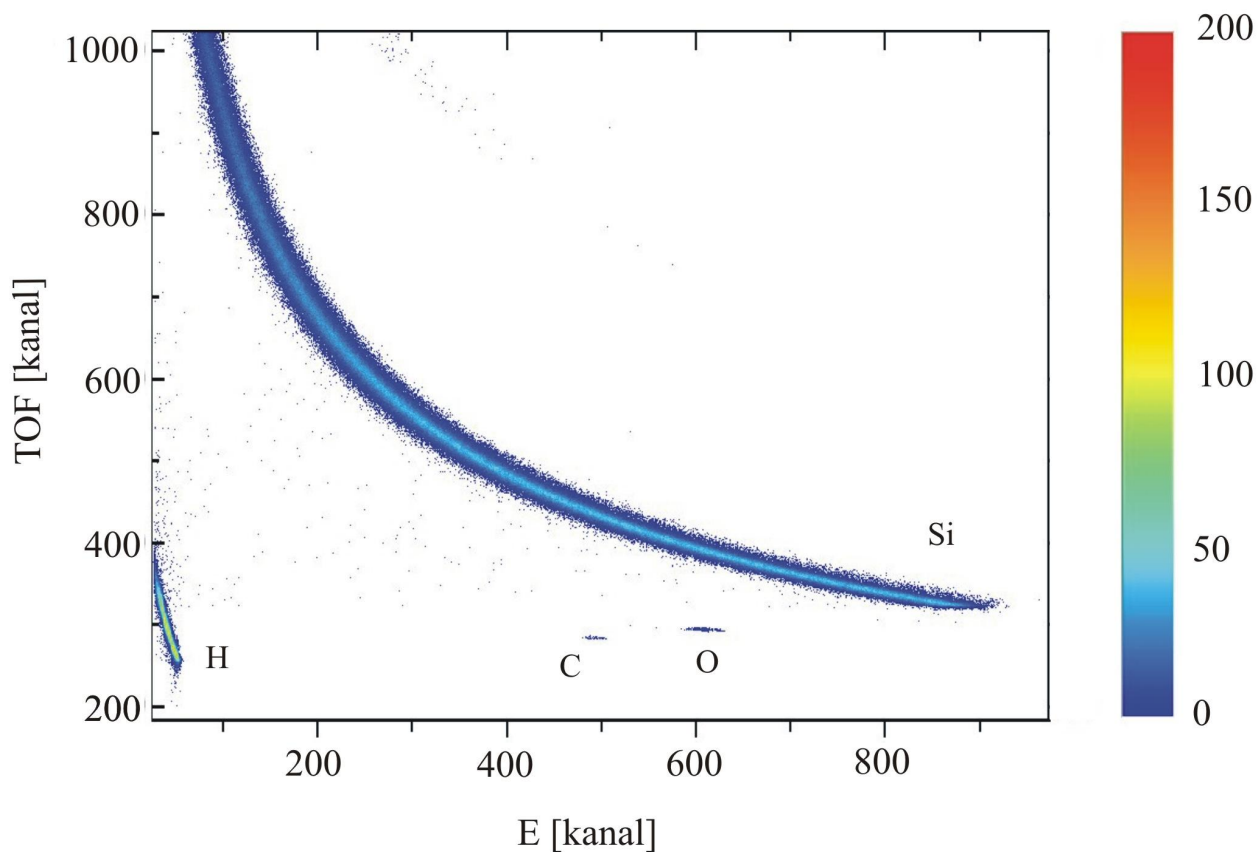
Općenito, TOF-ERDA nije baš najbolja metoda za analizu vodika zbog male efikasnosti detekcije lakih elemenata (poglavlje 5.3). To se vidi i iz primjera analize implantiranog 6 keV H u Si [Bou04] koja je provedena na istim uzorcima u više istraživačkih grupa raznim metodama (*engl.* round robin measurements). Od osam grupa koje su bile uključene u mjerenja, samo je jedna koristila TOF-ERDA metodu i to dosta neuspješno (nisu uspjeli odvojiti površinski sloj vodika od implantiranog). Zato su kao dio ove doktorske disertacije promijenjene folije u vremenskim stanicama kako bi se poboljšala efikasnost sustava za detekciju lakih elemenata. Time je postignuta efikasnost od  $\sim 60\%$  za detekciju 400 keV vodika. To je za faktor 3 bolja efikasnost u odnosu na dosadašnje sisteme sa standardnim ugljikovim folijama u vremenskim stanicama (poglavlje 5.3), te čini TOF-ERDA metodu pogodnom i za analizu vodika. Povećanje efikasnosti za detekciju vodika (usporedivu ovom upravo opisanom) jedino je predstavila još grupa iz Berlina [Boh98], no oni nisu objavili nikakve detalje vezane uz analizu vodika (dubinska razlučivost, osjetljivost...).

Sustavna analiza vodika TOF-ERDA spektroskopijom provedena je na dva tipa uzoraka. Za test dubinske razlučivosti, osjetljivosti i stabilnosti korišten je amorfizirani silicij

(a-Si) implantiran s 10 keV  $H^-$  i  $D^-$ . Efikasnost za detekciju vodika testirana je na standardnom referentnom materijalu proizvedenom u Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM, Germany [Rei08]. Za mjerenja su korišteni 20 MeV  $^{127}I^{6+}$  ioni s upadnim kutem na površinu mete  $\theta_{in} = 20^\circ$ . Ovi rezultati su objavljeni i mogu se naći u [Sik10].

### 6.1.1 Provjera efikasnosti detekcije za vodik

Efikasnost detekcije za vodik provjerena je na standardnom referentnom materijalu, hidrogeniziranom amorfnom siliciju (a-Si:H) s dobro poznatom koncentracijom i dubinskom raspodjelom H. Atomski udio vodika u standardu je  $(12.2 \pm 0.5) \text{ at.}\%$ , a debljina filma je  $(253 \pm 10) \text{ nm}$ . Na slici 6.1 nalazi se 2D koincidentni TOF-ERDA spektar koji jasno prikazuje sve elemente prisutne u a-Si:H uzorku.



**Slika 6.1** 2D koincidentna mapa a-Si:H uzorka

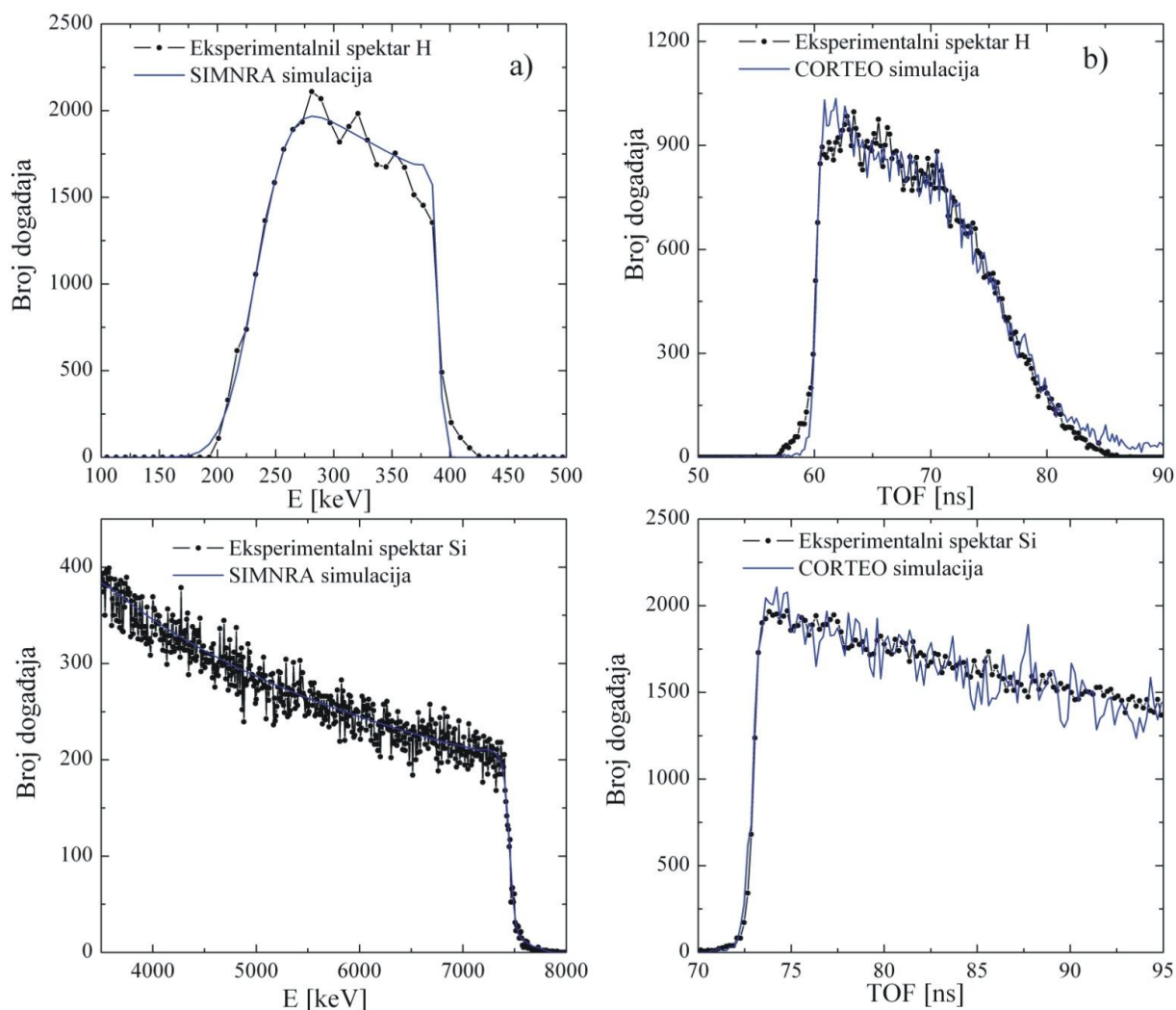
Uz glavne elemente, vodik i silicij, film je pri površini onečišćen ugljikom i kisikom.

Događaji koji pripadaju pojedinim elementima izdvojeni su i projicirani na vremensku os (y-os). Kalibracija vremenske osi (ns/kanalu) napravljena je pomoću ruba projekcije elemenata na y-os i kinematike procesa (izraz 2.1.3), tj. vremena proleta u ns. Pomoću poznate veze između vremena proleta i energije (izraz 3.3.1), vremenski spektri su prebačeni u energijske i korigirani za faktor efikasnosti (izraz 5.3.3), tj. vremenska os u *ns* pretvorena je u energijsku u *keV*, a y-os se iz vremenskog spektra prebacuje u energijski relacijom:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{dt}{dE}, \quad (6.1.1)$$

gdje je  $dN/dE$  broj događaja po jedinici energije,  $dN/dt$  broj događaja po jedinici vremena, a  $dt/dE$  se izračuna iz izraza 3.3.1 (ovisi o energiji i o masi iona).

Na slikama 6.2 a) i 6.2 b) prikazani su eksperimentalni spektri vodika i silicija izračunati pomoću analitičkog koda SIMNRA [May97] i Monte Carlo koda CORTEO [Sch08].



**Slika 6.2** a) (lijevo) Eksperimentalni energijski spektar H i Si simuliran sa SIMNRA programskim kodom, b) (desno) Eksperimentalni vremenski spektar H i Si simuliran s CORTEO programskim kodom

SIMNRA računa izgled energijskog spektra koristeći formule opisane u poglavlju 3.1, i konvoluiru ga s energijskom razlučivosti detektora, energijskim rasapom i analitičkim opisom višestrukog raspršenja (poglavlje II). Simulirani spektar prilagođava se eksperimentalnom mijenjajući parametre debljine i sastava mete. Glavna razlika između analitičkog koda SIMNRA i MC koda CORTEO je u tome što analitički kod ne može dobro

tretirati procese višestrukog raspršenja što može voditi na krivu interpretaciju spektra (višestruko raspršenje ne može se baš dobro opisati analitički [Sig74] i [Mar75]). Monte Carlo kod računa putanju raspršenja za svaku ulaznu česticu iz snopa i svaki izbijeni atom iz mete, te time prikazuje realnu situaciju raspršenja (uz ostale doprinose u ukupnoj energijskoj razlučivosti dobije se doprinos i od višestrukog raspršenja). Nedostatak MC koda je u tome što je potrebno više vremena za izračun spektra nego s analitičkim kodom, no uz današnja brza računala to više nije toliko velika prepreka.

Sa slike 6.2 može se vidjeti da SIMNRA i CORTEO mogu jednako dobro opisati mjerene spektre. Varijabilni parametri koji ulaze u simulaciju su debljina filma i atomski udjeli elemenata. Rezultati analize su sljedeći:

$$\text{SIMNRA} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \text{at.}\%(Si) = 88.2\% \\ \text{at.}\%(H) = 11.8\% \end{array} \right\} d = 255nm$$

$$\text{CORTEO} \rightarrow \left. \begin{array}{l} \text{at.}\%(Si) = 88.05\% \\ \text{at.}\%(H) = 11.95\% \end{array} \right\} d = 255nm$$

Za račun debljine u *nm* korištena je gustoća filma od  $\rho=2.28 \text{ g/cm}^3$  dana od proizvođača. Izmjereni rezultati odlično se slažu s vrijednostima koncentracija danih za materijal, čime je pokazano da je krivulja efikasnosti dobra i da se TOF-ERDA može koristiti i za analizu vodika.

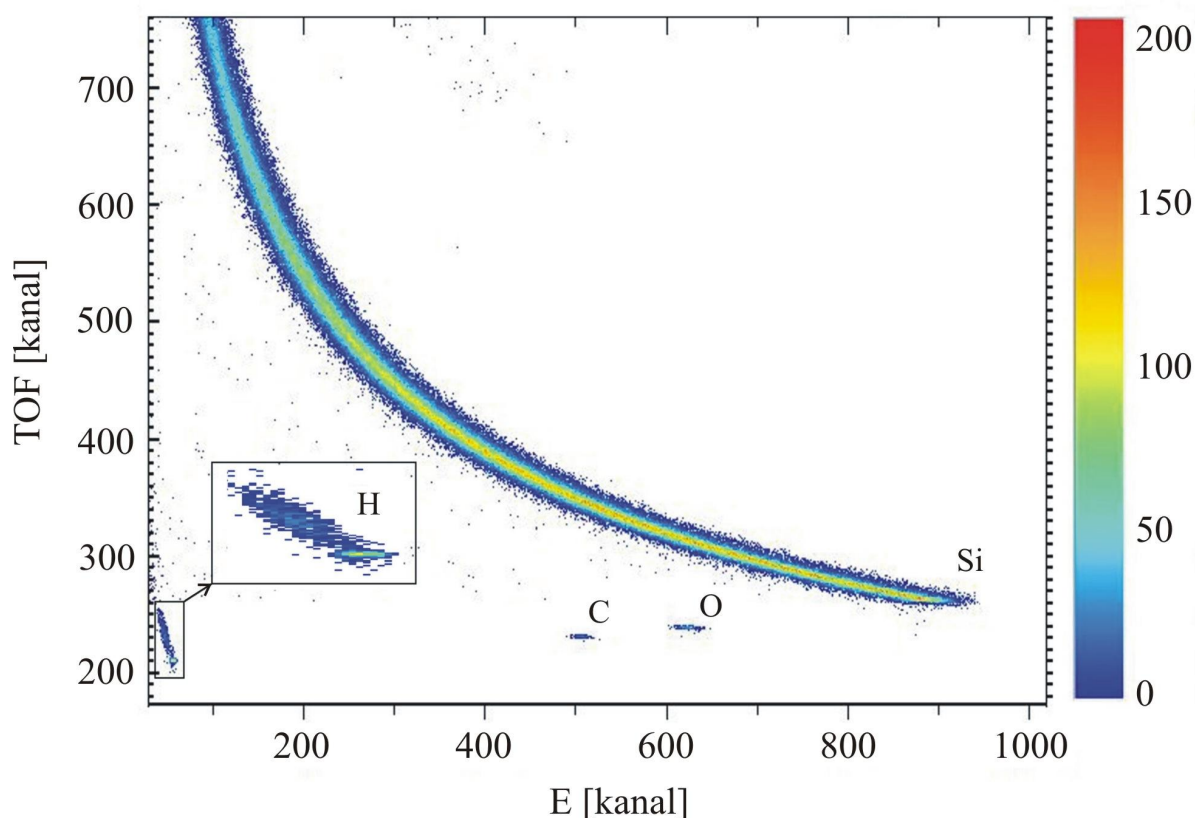
### 6.1.2 Analiza H u a-Si dobivenog implantacijom s 10 keV protonima

Amorfni silicij (debljina amorfiziranog sloja je  $\sim 300 \text{ nm}$ ) implantiran je s 10 keV  $H^+$  ionima u dvije nominalne doze od  $\sim 1 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$  i  $\sim 2 \times 10^{16} \text{ at./cm}^2$ . Implantacijski vrh nalazi se na dubini od 132 nm, ako se uzmu proračuni iz SRIM 2008 [Zie04], uz pretpostavku da se radi o čistom siliciju. Kao što je već navedeno u poglavlju 2.3, programski kod SRIM 2008 se bazira na semiepirijskim formulama za računanje zaustavne moći koje su prilagođene eksperimentalnim vrijednostima [And77]. Pošto je to i MC kod, može računati i implantacijski profili iona određene energije u zadanom materijalu (računa se putanja ulazne

čestice, i uz izračunate vrijednosti zaustavnih moći, gleda se na kojoj dubini u materijalu se zaustavlja).

Najprije je napravljeno mjerenje čistog a-Si uzorka da se utvrdi moguće onečišćenje vodikom. Mjerene vrijednosti daju da je onečišćenje uzorka vodikom 12.9 at.% pri površini (pretpostavljeno je da se površinski sloj sastoji od H, C, O i Si), te 0.037 at.% kroz 300 nm debeli sloj (pretpostavlja se da ti događaji dolaze od repa višestrukog raspršenja površinskog vodika). Vrijednosti onečišćenja kasnije su oduzete od mjerenih spektara implantiranog vodika.

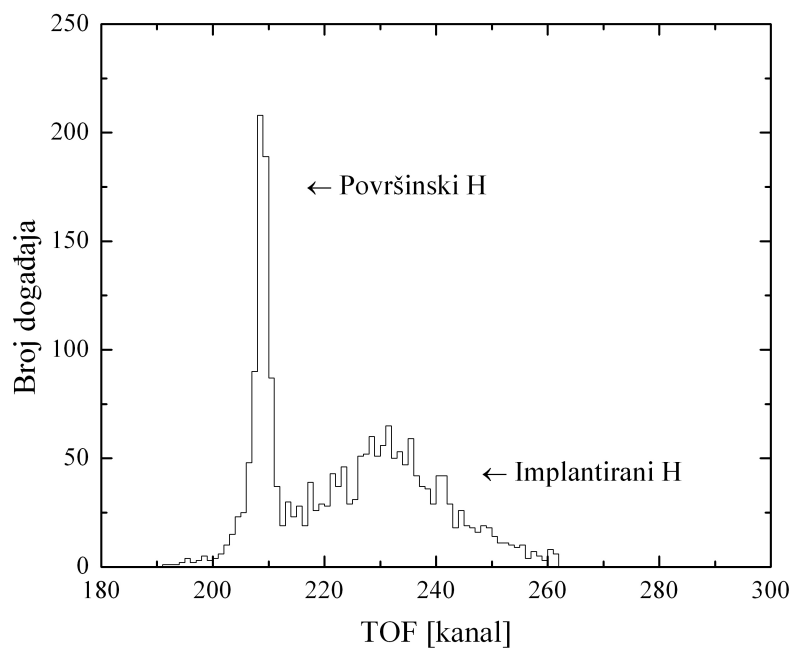
Na slici 6.3 prikazan je 2D koincidentni TOF-ERDA spektar a-Si uzorka implantiranog  $H^+$  ionima energije 10 keV i doze  $2 \times 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup>.



**Slika 6.3** 2D koincidentni TOF-ERDA spektar a-Si uzorka implantiranog 10 keV  $H^+$  ionima (veća doza)

Sa slike je jasno vidljivo da postoji površinsko onečišćenje uzorka ugljikom i kisikom. Mogući razlozi onečišćenja su ugljikovodici koji se vežu na površinu zbog grijanja uzorka prilikom implantacije a koji dolaze zbog para ulja iz vakuumskog sistema, te voda koja se ulovi na površinu prilikom manipulacije uzorkom.

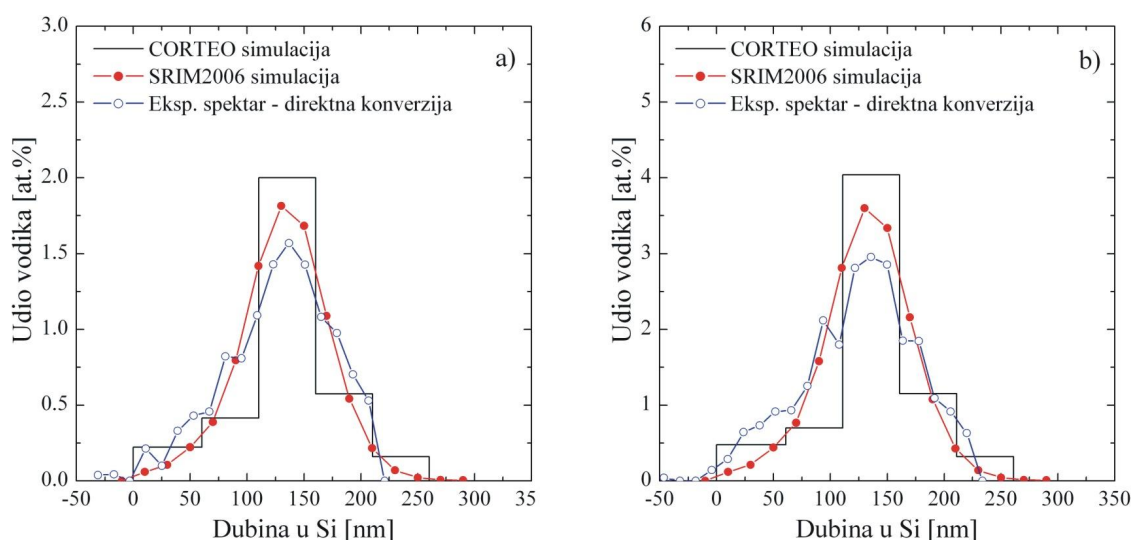
Slika 6.4 prikazuje projekciju događaja vodika na vremensku os (vremenski spektar).



**Slika 6.4** Vremenski spektar implantiranog vodika

Može se vidjeti da su površinski i implantirani vrh jasno odvojeni (udaljenost između njih je  $\sim 130$  nm). U daljnjoj analizi površinski vrh će biti oduzet od cijelog spektra i neće se uzeti u razmatranje. Vremenski spektri korigirani su za faktor efikasnosti, te direktno prebačeni u dubinski profil (poglavlje 3.1) te ujedno i analizirani pomoću COTREO programa. Dobiveni rezultati nalaze se na slici 6.5 a) i b).

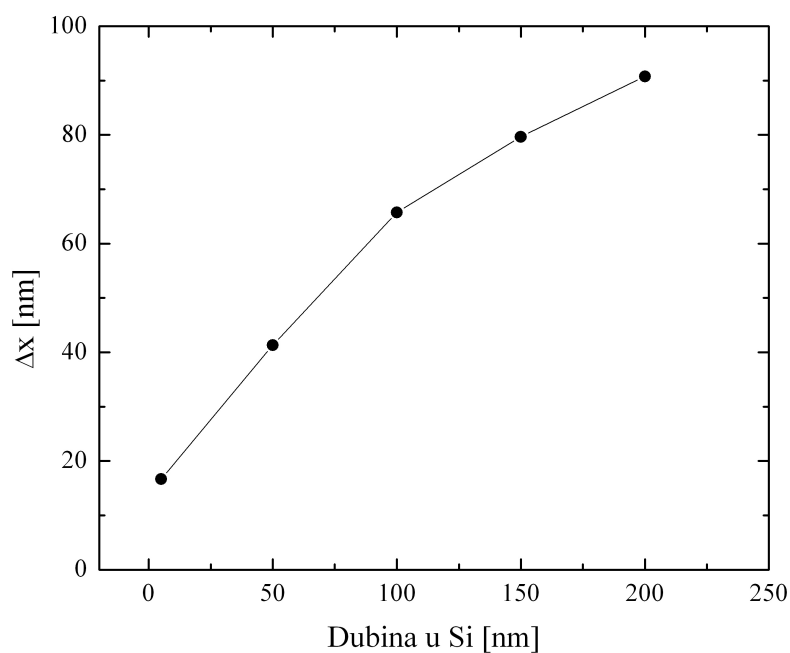




**Slika 6.5** a) Dubinski profil implantiranog vodika (manja doza) u a-Si, b) Dubinski profil implantiranog vodika (veća doza) u a-Si

Na slikama je prikazan i dubinski profil implantiranog vodika u a-Si dobiven pomoću programskog paketa SRIM 2008 [Zie04]. Vidi se odlično slaganje mjenenog i SRIM 2008 simuliranog dubinskog profila. Vrh implantiranog vodika nalazi se na 132 nm kao što je i predviđeno. Integral dubinskog profila daje nam ukupnu implantacijsku dozu. Mjerene vrijednosti su: za manju dozu  $8.4 \times 10^{15}$  at./cm<sup>2</sup>, te za veću dozu  $1.67 \times 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup>. Obje vrijednosti su za 16% manje od nominalnih doza zbog ne tako dobro definirane površine implantacije i greške u mjerenju struje protona tijekom implantacije.

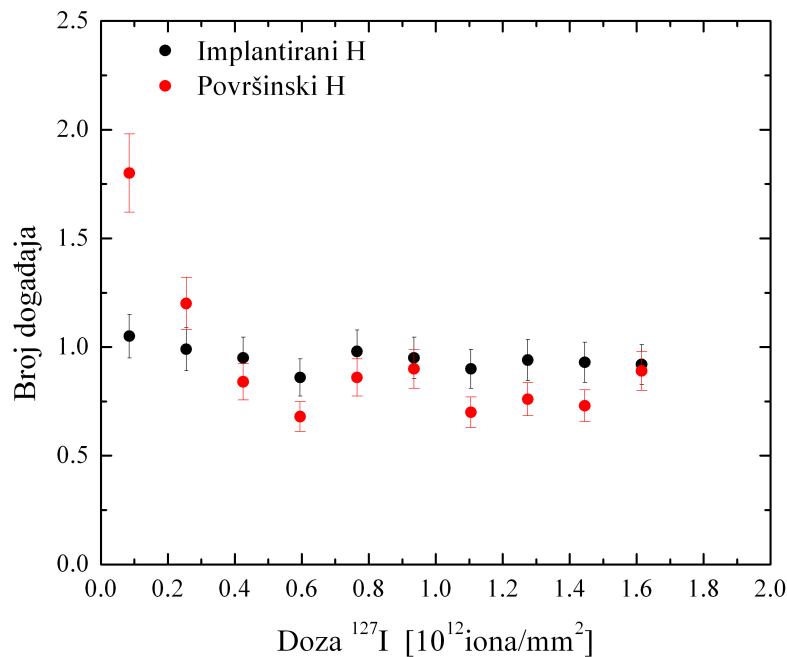
Osjetljivost metode za određivanje vodika u Si procijenjena je iz šuma koji okružuje vodik (slika 6.3), kao  $3 \times \sqrt{\text{visina šuma}}$ , te iznosi ~25 ppm. Dubinska razlučivost pri površini je ocijenjena iz omjera FWHM energije površinskog vrha (slika 6.4) i efektivne zaustavne moći (izraz 3.2.5) na ~16 nm. CORTEO simulacija ovisnosti dubinske razlučivosti za vodik u matrici Si o dubini (20 MeV  $^{127}\text{I}^{6+}$ ,  $\theta_{\text{in}}=20^\circ$ ) je dana na slici 6.6.



**Slika 6.6** Ovisnost dubinske razlučivosti za vodik u matrici Si o dubini-CORTEO simulacija

Što se nalazimo dublje u meti to je dubinska razlučivost lošija, tj. vrlo brzo se kvvari. Već na 100 nm dubine dubinska razlučivost je oko 60 nm što je približno za faktor 4 lošije nego na površini.

Kako je vodik jedan od elemenata koji se tijekom ozračavanja uzorka ionskim snopovima lako gubi iz nekih materijala kao što su organski materijali, potrebno je provjeravati stabilnost implantiranog vodika tijekom mjerenja. Vodik "bježi" iz mete zbog grijanja mete primarnim snopom (velika mobilnost vodika). Na slici 6.7 dana je ovisnost stabilnosti površinskog i implantiranog vrha vodika o ukupnoj dozi ulaznog snopa.



**Slika 6.7** Ovisnost stabilnosti površinskog i implantiranog vodika o dozi ulaznog snopa

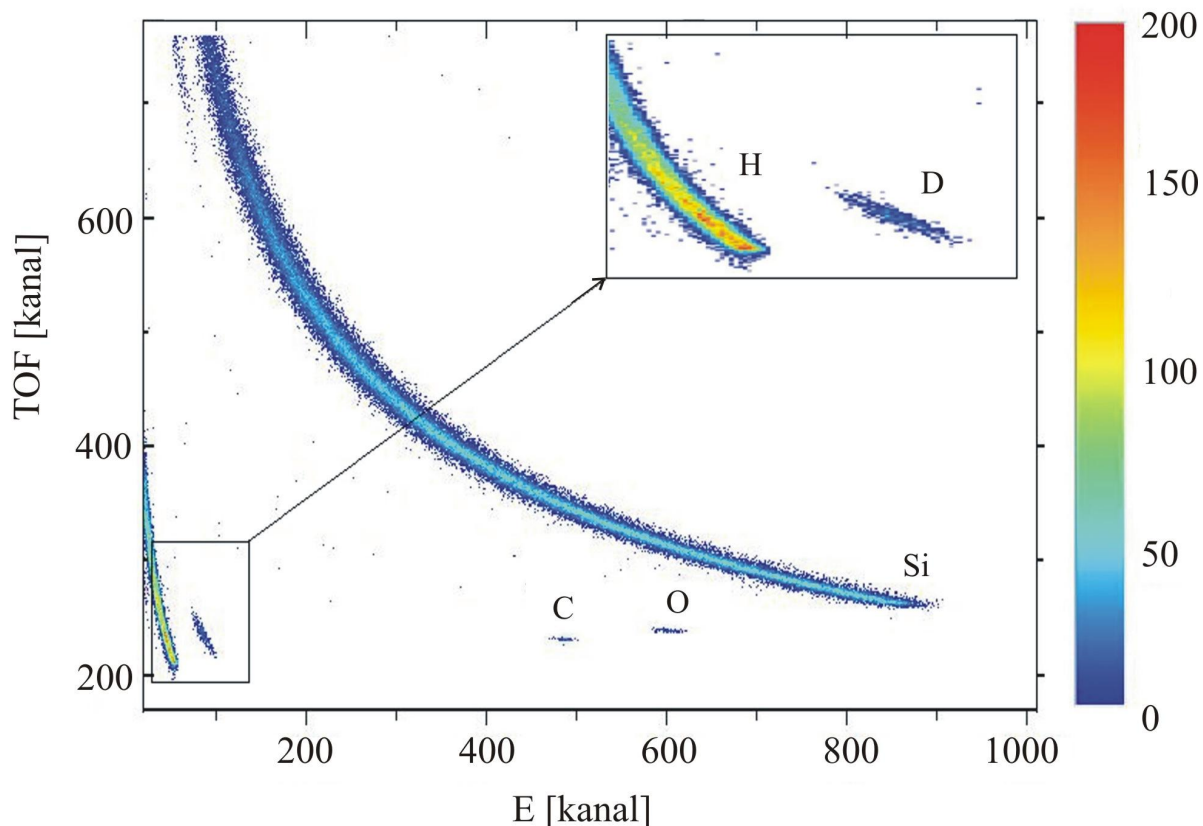
Broj događaja na y-osi izračunat je iz datoteke u koju se bilježe svi pojedinačni događaji kako dolaze u spektar tijekom snimanja (*engl.* list mode). Broj događaja vodika normiran je na broj događaja silicija za kojeg se pretpostavlja da se tijekom mjerenja ne mijenja te da je konstantan. Sa slike 6.7 može se vidjeti da je implantirani vodik stabilan, ali da površinski naglo pada na početku mjerenja, te kasnije prelazi u zasićenje. Ponašanje površinskog vodika može se objasniti na sljedeći način. Prvo određena količina vodika ispari s površine pod utjecajem ionskog snopa (grijanje). Zatim, tijekom daljnjeg mjerenja deponiraju se na površinu uzorka ugljikovodici kao posljedica nesavršenog vakuumu u komori za raspršenje. Nakon nekog vremena ta se dva procesa uravnoteže.

### 6.1.3 Analiza deuterija u a-Si:H

U cilju testiranja kako se dobro mogu odvojiti H i D u spektru, te koje su najmanje količine D koje se mogu mjeriti, amorfni hidratizirani silicij (a-Si:H, debljine  $\sim 500$  nm) implantiran je deuterijem energije 10 keV u dvije nominalne doze  $\sim 1 \times 10^{16}$  at./ $\text{cm}^2$  i  $\sim 6 \times 10^{16}$

at./cm<sup>2</sup>. Prema SRIM 2008 implantacijski vrh se nalazi na dubini od 164 nm uz pretpostavku da gustoća a-Si:H iznosi  $\rho=2.28$  g/cm<sup>3</sup>.

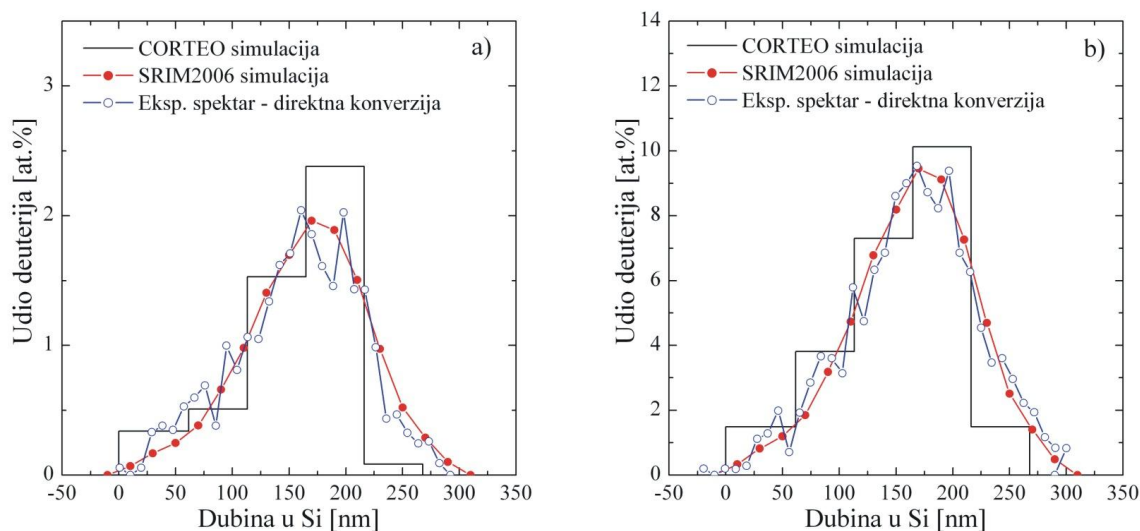
Na slici 6.8 prikazana je 2D koincidentna TOF-ERDA mapa implantiranog deuterija u a-Si:H (veća doza).



**Slika 6.7** 2D koincidentna TOF-ERDA mapa implantiranog deuterija u a-Si:H (veća doza)

Uz implantirani deuterij jasno su vidljive nečistoće ugljika i kisika na površini uzorka. Vodik koji se vidi na slici dolazi iz hidrogeniziranog sloja amornog silicija.

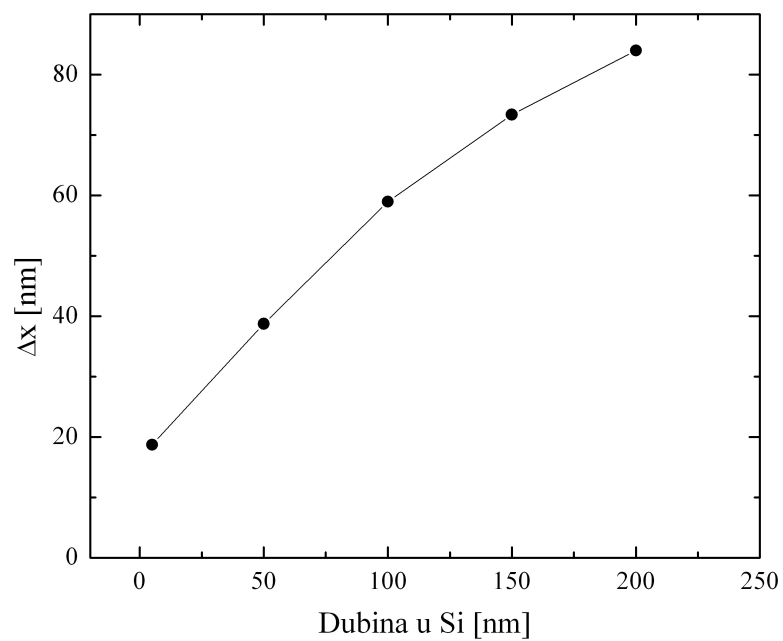
Događaji koji pripadaju deuteriju projicirani su na vremensku os i analizirani. Na slici 6.8 a) i b) nalaze se dubinski profili implantiranog deuterija dobiveni direktnom konverzijom spektra i simulacijom MC kodom CORTEO.



**Slika 6.8** a) Dubinski profil implantiranog 10 keV D<sup>-</sup> u a-Si:H (manja doza), b) Dubinski profil implantiranog 10 keV D<sup>-</sup> u a-Si:H (veća doza)

Uz direktno prebačeni spektar i CORTEO simulaciju, prikazan je i dubinski profil dobiven pomoću programa SRIM 2008. Kao što je vidljivo sa slike, postoji odlično slaganje mjerenih i simuliranih spektara (implantacijski vrh nalazi se na ~170 nm). Izmjerene doze implantiranog deuterija,  $1.35 \times 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup> i  $6.7 \times 10^{16}$  at./cm<sup>2</sup>, veće su od nominalnih, a razlog tome treba tražiti u loše definiranoj površini i pogrešci u mjerenju struje implantacije. Osjetljivost metode za detekciju deuterija u matrici silicija procijenjena je iz šuma koji okružuje deuterij, te iznosi ~100 ppm.

Ovisnost dubinske razlučivosti za deuterij, o dubini, u matrici Si, izračunata je pomoću MC koda CORTEO (20 MeV  $^{127}\text{I}^{6+}$ ,  $\theta_{\text{in}}=20^\circ$ ). Dobiveni rezultati nalaze se na slici 6.9.



**Slika 6.9** Ovisnost dubinske razlučivosti o dubini u matrici Si-CORTEO simulacija

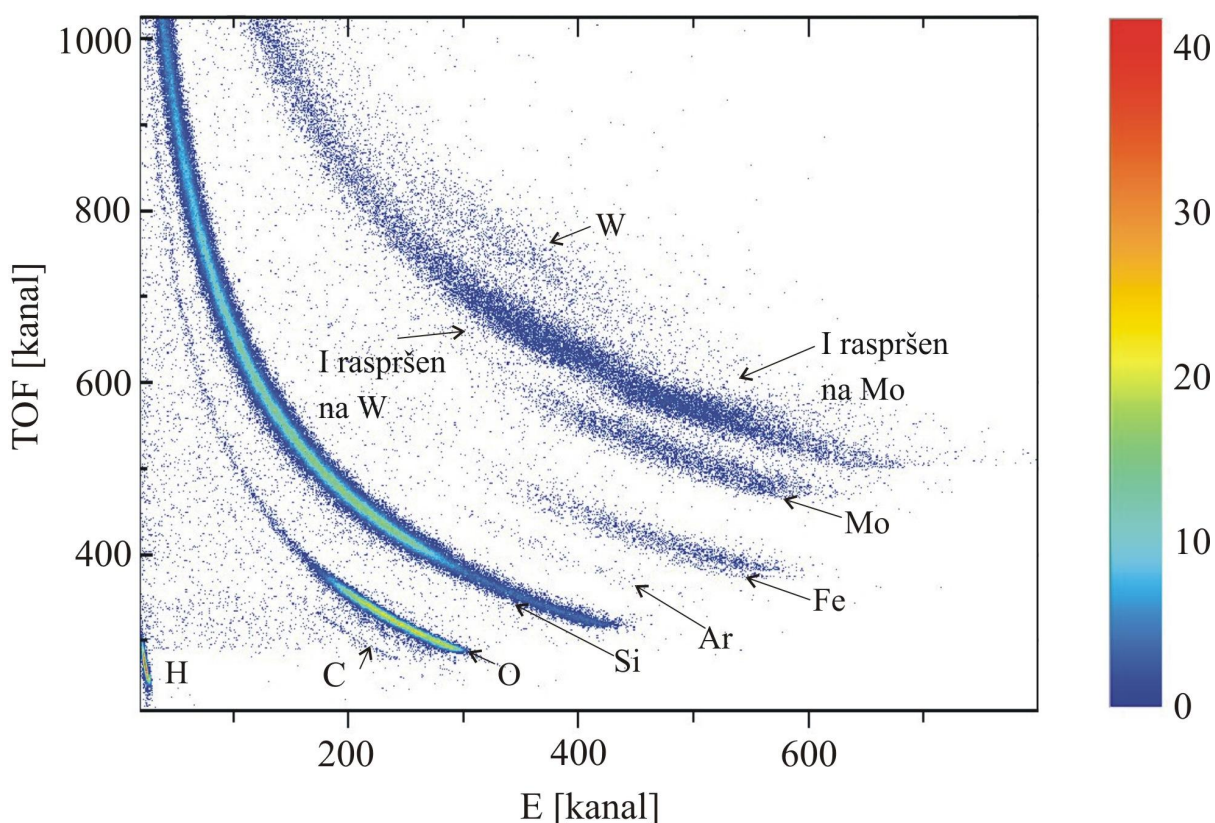
Dubinska razlučivost pri površini je ~20 nm, a na dubini od ~100 nm iznosi približno 60 nm. Vidljivo je da se dubinska razlučivost vrlo brzo kviri s dubinom u meti (najviše zbog višestrukog raspršenja ulaznih i izlaznih iona).

## 6.2 Mjerenje nečistoća u tankim SiO<sub>2</sub> filmovima

Tanki SiO<sub>2</sub> filmovi, debljine nekoliko 100 nm, su magnetronskim rasprašivanjem napareni na podlogu čistog silicija. U procesu depozicije filmova moguće je onečišćenje uzoraka teškim i lakim elementima. Izmjeren je uzorak (iz 2004. god.) za kojeg se je sumnjalo da je onečišćen teškim elementima, te nekoliko uzoraka koji su napravljeni (napareni) nakon servisiranja magnetrona (iz 2005). Pri tom se očekivalo da je onečišćenje teškim elementima otklonjeno nakon servisa. Također, TOF-ERDA mjerenja su napravljena da bi se odredila koncentracije nečistoća ovisno o temperaturi grijanja nakon depozicije.

Mjerenja su napravljena snopom <sup>127</sup>I energije 20 MeV s kutem upada ionskog snopa  $\theta_{in}=20^\circ$  u odnosu na površinu mete.

Na slici 6.10 prikazana je 2D koincidentna TOF-ERDA mapa naparenog SiO<sub>2</sub> uzorka iz 2004. godine (prije servisa naparivača).



**Slika 6.10** 2D koincidentna TOF-ERDA mapa naparenog uzorka (2004. godina)

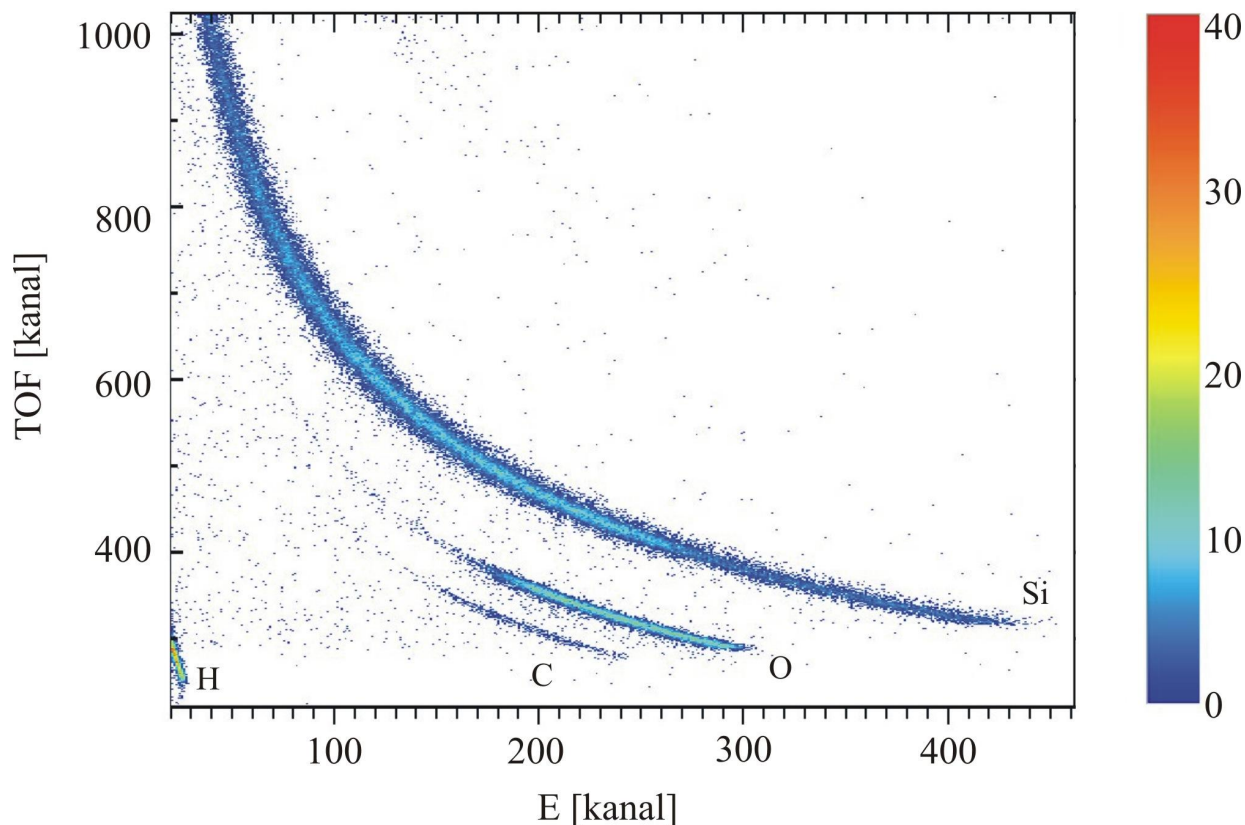
Sa slike se može vidjeti prisutnost lakih (H i C) i teških nečistoća (Ar, Fe, Mo i W). Analiza je rađena programom FINLANDIA [Bri07] koji radi direktnu konverziju energijskih spektara u dubinski profil (poglavlje 3.1). Za razliku od analitičkog programa SIMNRA, FINLANDIA ne radi simulaciju spektara i ne uzima u obzir nikakve doprinose energijske razmazanosti (poglavlje II). Direktna konverzija spektara je dobra u slučaju kada nema velikih varijacija koncentracija elemenata po dubini uzorka. Tada se može dobiti srednja vrijednost atomskih udjela pojedinih elemenata. Treba naglasiti da je velika prednost FINLANDIA koda naspram SIMNRA i CORTEO programa u tome što se u kratkom vremenskom roku mogu dobiti koncentracije svih elemenata u uzorku.

Analiza daje sljedeće vrijednosti atomski udjela elemenata u filmu: H: 6.09%, C: 0.52%, O: 64.84%, Si: 18.74%, Ar: 0.22%, Fe: 3.58%, Mo: 5.06% i W: 0.95%. Zbog oksida teških metala (na nosaču mete za rasprašivanje) omjer broja atoma kisika i silicija nije 2:1 kao što se očekivalo.

Vodik i ugljik dolaze iz nesavršenog vakuuma u neparivaču, a Fe, Mo i W iz nosača na kojima se nalazi meta za rasprašivanje. Neparivanje uzorka radi se u atmosferi argona što objašnjava njegovu prisutnost u filmu.

Snimani su također i filmovi napareni nakon servisa neparivača nakon što je stavljena zaštita koja bi trebala ukloniti onečišćenje teškim elementima prilikom procesa neparivanja. Na slici 6.11 je prikazana 2D koincidentna TOF-ERDA mapa  $\text{SiO}_2$  uzorka iz 2005. godine.

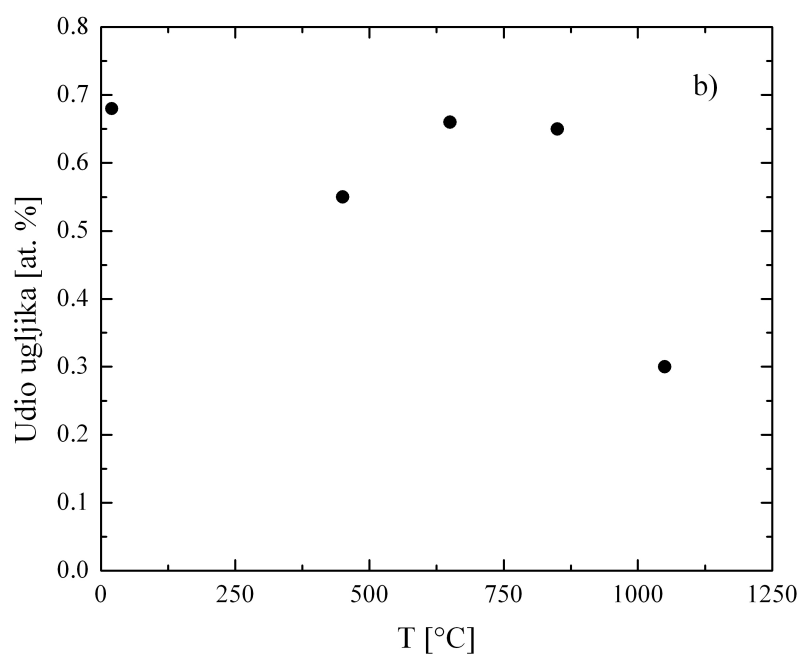
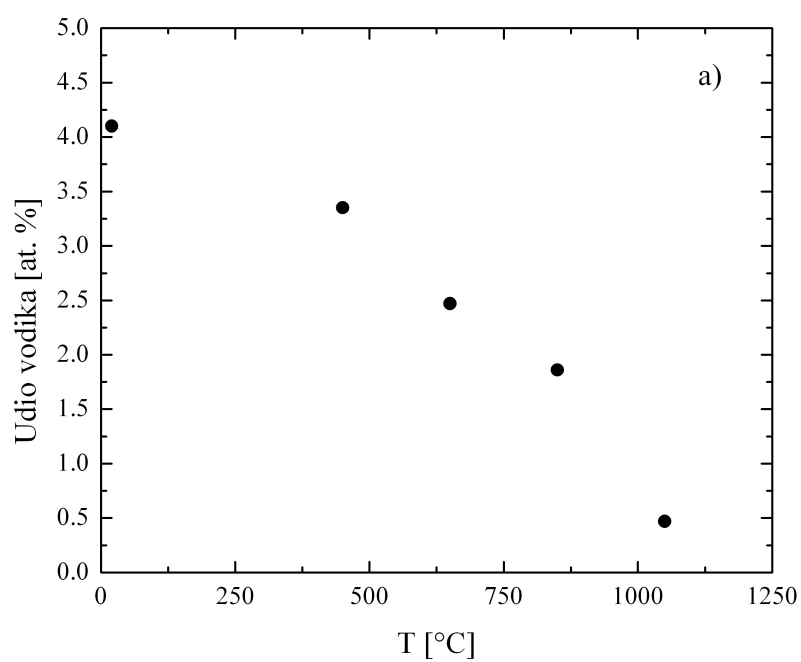




**Slika 6.10** 2D koincidentna TOF-ERDA mapa naparenog uzorka (2005. godina)

Na slici se jasno može vidjeti da teških nečistoća nema, ali su nečistoće ugljika i vodika još uvijek prisutne i to po cijeloj dubini uzorka. Onečišćenje vodikom i ugljikom dolazi od nesavršenog vakuuma u magnetronu tijekom depozicije filmova. Analizom je utvrđeno da se film sastoji od 7.2 at.% H, 3.4 at.% C, 59.6 at.% O i 29.8 at% Si. Omjer broja atoma kisika i silicija je, kao što se i očekuje, točno 2:1.

Ujedno su uzroci iz 2005., nakon deponiranja, grijani do određene temperature (na 450°C, 650°C, 850°C i 1050°C). Slika 6.11 a) i b) prikazuje ovisnost atomskog udjela vodika i ugljika u SiO<sub>2</sub> filmu o temperaturi grijanja.



**Slika 6.11** Ovisnost atomskog udjela a) vodika i b) ugljika u filmu  $\text{SiO}_2$  o temperaturi grijanja

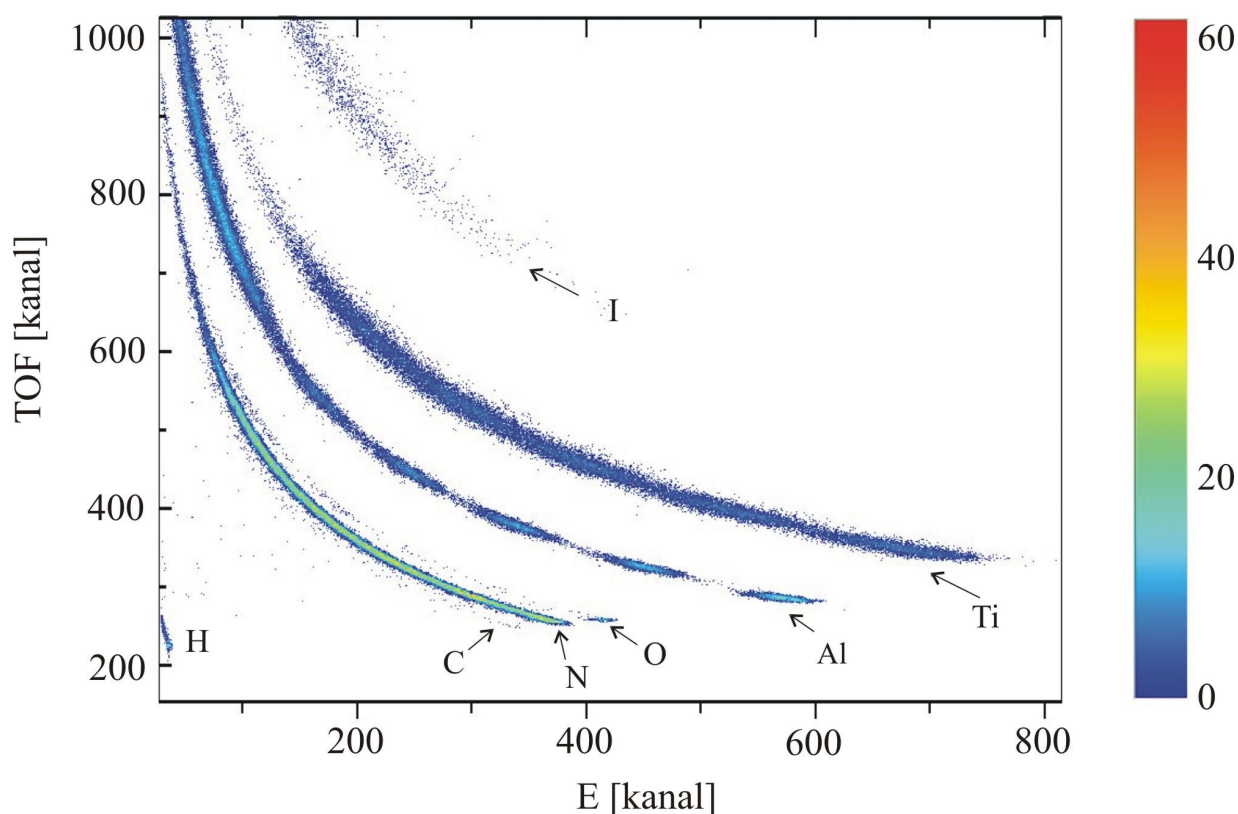
Koncentracija vodika pada vrlo brzo s temperaturom grijanja. Na  $1050^\circ\text{C}$  je udio vodika svega 0.47 at. % što je za faktor 10 manje nego na sobnoj temperaturi (4.1 at. %). Atomski udio ugljika u filmu je više-manje konstantan do  $850^\circ\text{C}$  (oko 0.6 %), a na temperaturi  $1050^\circ\text{C}$

padne na 0.3%. Iz toga se može zaključiti da je za dobivanje  $\text{SiO}_2$  filmova sa što manje lakih nečistoća (H i C), potrebno nakon napaarivanja napraviti i grijanje filmova na što višu temperaturu.

### 6.3 Analiza višeslojnog AlN/TiN filma

TOF-ERDA spektrometrom analiziran je uzorak koji se je sastojao od pet uzastopnih AlN/TiN slojeva nominalnih debljina:  $d(\text{AlN}) = 20 \text{ nm}$  i  $d(\text{TiN}) = 40 \text{ nm}$ . Mjerenja su napravljena 25 MeV  $^{127}\text{I}^{6+}$  ionima uz kut upada ionskog snopa od  $20^\circ$  obzirom na površinu mete. U ovom slučaju mjerenjima je trebalo odrediti debljinu i elementni sastav AlN i TiN slojeva.

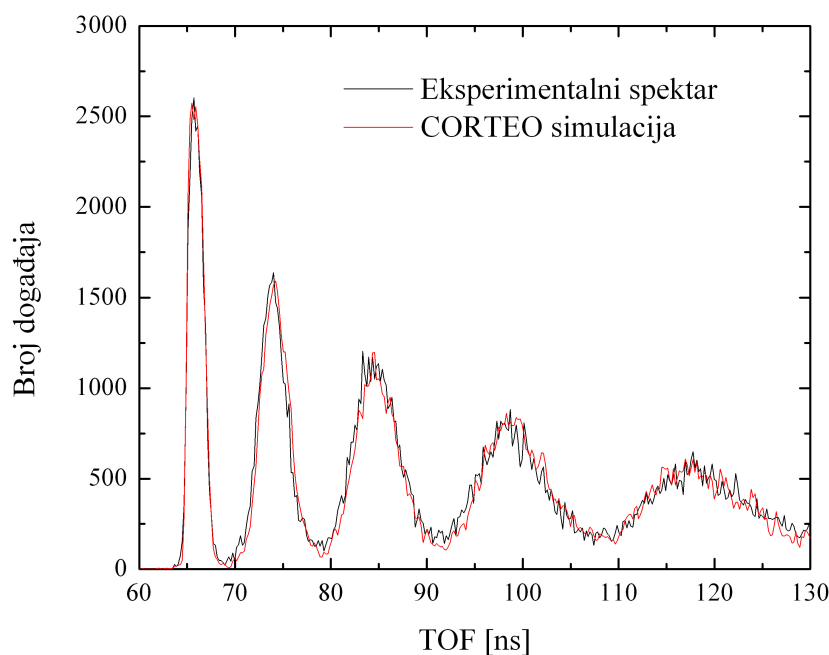
Na slici 6.12 prikazana je 2D koincidentna TOF-ERDA mapa višeslojnog AlN/TiN uzorka.



**Slika 6.12** 2D koincidentna mapa AlN/TiN višeslojnog uzorka

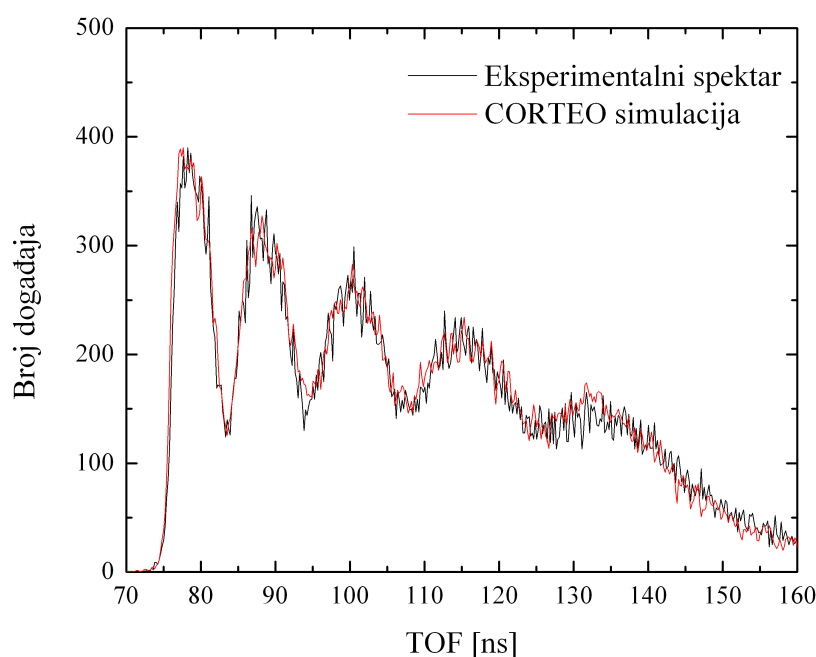
Uz glavne elemente N, Al i Ti, koji se u uzorku i očekuju, prisutne su i nečistoće H, C i O i to najviše na površini. "Otoci" aluminija u 2D spektru pripadaju pojedinom od pet slojeva AlN.

Analiza spektara rađena je pomoću analitičkog koda SIMNRA i MC koda CORTEO. Slika 6.13 prikazuje eksperimentalni vremenski spektar aluminija analiziran CORTEO programom.



**Slika 6.13** Vremenski spektar aluminija simuliran MC kodom CORTEO

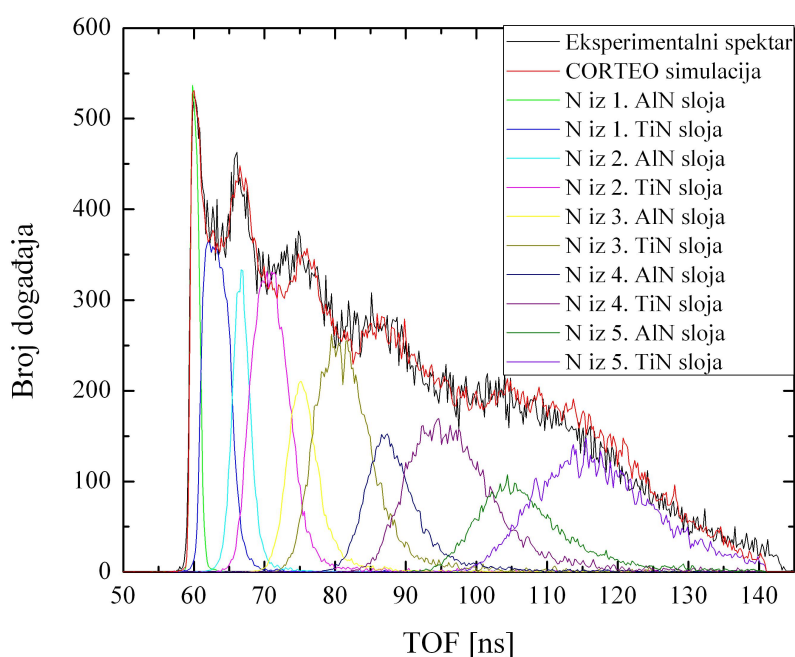
Slojevi aluminija, međusobno razmaknuti  $\sim 60$  nm, iz AlN/TiN višeslojnog uzorka su jako dobro razdvojeni. Površina ispod svakog vrha (koji pripada pojedinom sloju aluminija) je konstantna ako se normira na udarni presjek. Iz slike 6.13 jako se lijepo može vidjeti kako se dubinska razlučivost kvari što je veća dubina u uzorku iz koje dolazi informacija (vrhovi na većoj dubini, tj. većem TOF, su širi). Usporedbom vremenskog spektra aluminija (slika 6.13) i titana (slika 6.14) može se uočiti da je efekt višestrukog raspršenja izraženiji za teži element (vrhovi titana se jače šire od vrhova aluminija što smo dublje u uzorku).



**Slika 6.14** Vremenski spektar titana simuliran MC kodom CORTEO

CORTEO simulacija spektara rađena je uz pretpostavku da je AlN sloj deo 24 nm, a TiN 40 nm (Al:N=1:1 i Ti:N=1:1). Sa slika 6.13, 6.14 i 6.15 može se vidjeti izvrsno slaganje mjerenih i eksperimentalnih spektra, pogotovo na dubini (veći TOF) gdje prevladava višestruko raspršenje u ukupnoj energijskoj/vremenskoj razmazanosti spektra. Iz toga proizlazi da MC kod CORTEO jako dobro opisuje proces višestrukog raspršenja.

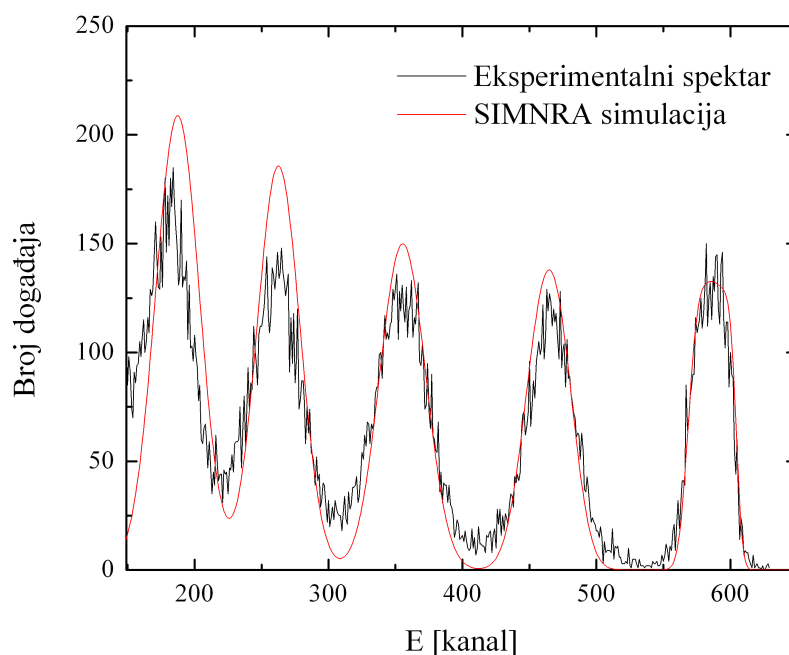
Na slici 6.15 nalazi se eksperimentalni vremenski spektar dušika simuliran CORTEO programom. Uz integralni CORTEO spektar prikazani su, pojedinačno, i simulirani vrhovi koji pripadaju događajima izbijenog dušika iz AlN, odnosno TiN sloja.



**Slika 6.15** Integralni i pojedinačni vremenski spektar dušika izbijenog iz AlN/TiN višeslojne mete simuliran MC kodom CORTEO

Spektar dušika koji pripada prvom AlN sloju viši je od onog koji pripada prvom TiN sloju premda je TiN duplo deblji i samim time sadrži dvostruko više atoma N po  $\text{cm}^2$ . Razlog tome je što ulazni i izbijeni ioni izgube manje energije kroz AlN nego kroz TiN sloj (deblji sloj TiN i veći gubitak energije u težoj matrici), pa je vrh dušika koji pripada prvom AlN sloju uži u energiji/vremenu i samim time viši od vrha iz TiN iako je integral vrha dušika iz AlN dvostruko manji. Superpozicijom svih vrhova dobije se ukupni vremenski spektar u kojem su događaji dušika iz AlN, odnosno TiN sloja, bolje odvojeni što smo bliže površini uzorka.

Vremenski spektar aluminija je, preko veze vremena proleta i energije (poglavlje 6.1.1), pretvoren u energijski i analiziran pomoću analitičkog koda SIMNRA (slika 6.16). Uzeti su isti ulazni parametri za debljinu i stehiometriju AlN i TiN slojeva kao i kod simulacije programom CORTEO.



**Slika 6.16** Energijski spektar aluminija analiziran pomoću programskog koda SIMNRA

Sa slike 6.16 se vidi da SIMNRA ne opisuje baš najbolje eksperimentalni spektar. Površine ispod eksperimentalnih i simuliranih vrhova jesu jednake, no širine su bitno drugačije (pogotovo na niskim energijama, tj. u dubini). Iz ovog se primjera vidi koliko je važan pravilan odabir koda za računanje spektara. Simulacija ERDA spektara analitičkim kodovima može nas vrlo lako odvesti na krivi put i dovesti do sasvim drugačijih (netočnih) rezultata. Zbog toga je važno da se koriste MC kodovi koji mogu realno opisati proces višestrukog raspršenja. Monte Carlo kodovi jesu najtočniji ali su i zahtjevni za upotrebu. Zbog toga je dobro najprije napraviti analizu pomoću analitičkog koda čiji se rezultati zatim koriste kao ulazni parametri za MC simulaciju.

Rezultati analize pomoću MC koda CORTEO su:

Al:N=1:1, d=24 nm

Ti:N=1:1, d=40 nm

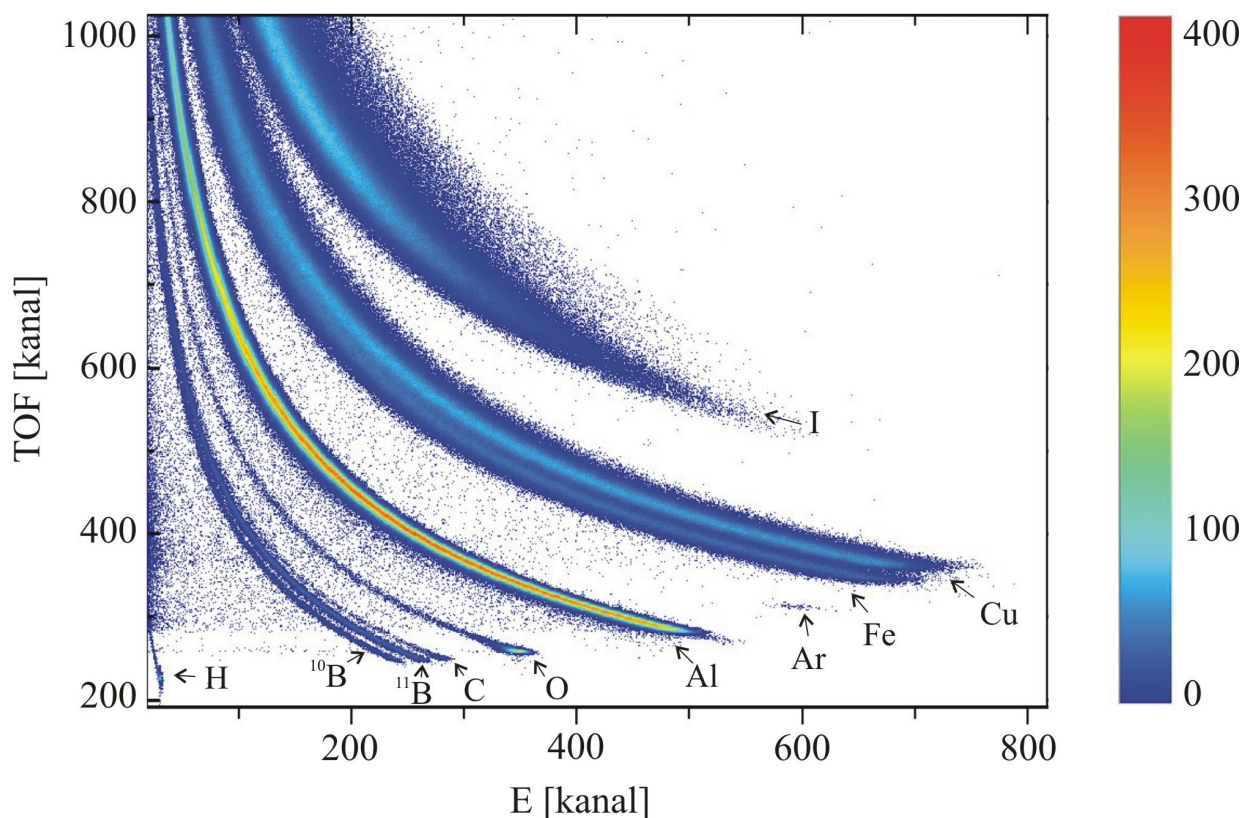
Debljina AlN se razlikuje od nominalne za 20 %, a rezultati za TiN se dobro slažu. Kao što se i očekivalo, stehiometrijski omjer dušika naspram aluminija i titana je 1:1.



## 6.4 Dubinski profil AlCuFeB slitine

Napravljeno je mjerenje sastava AlCuFeB slitine u više istraživačkih grupa raznim metodama (*engl.* round robin). Svrha tih mjerenja je što točnije određivanje koncentracije nekog elementa. TOF-ERDA je jedna od metoda koja je bila izabrana za analizu uzorka. Trebalo je odrediti atomske udjele glavnih elemenata u uzorku te moguću kontaminaciju uzorka. Za mjerenje je korišten snop 25 MeV  $^{127}\text{I}^{6+}$  s kutem upada od  $20^\circ$  u odnosu na površinu mete. Treba napomenuti da je ovo težak slučaj za druge IBA metode jer se radi o mjerenju male koncentracije lakog elementa u teškoj matrici.

Na slici 6.17 prikazana je 2D koincidentna TOF-ERDA mapa AlCuFeB slitine.

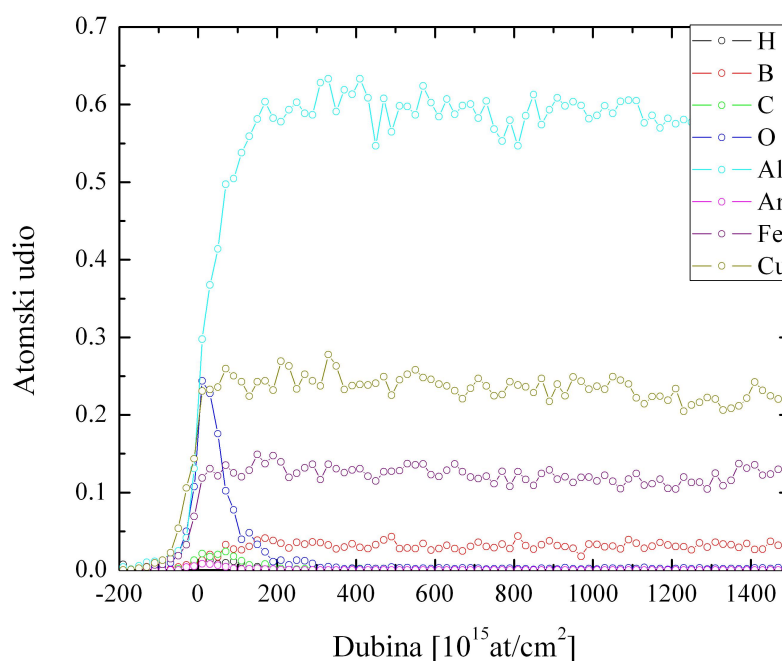


**Slika 6.17** 2D koincidentna TOF-ERDA mapa AlCuFeB slitine

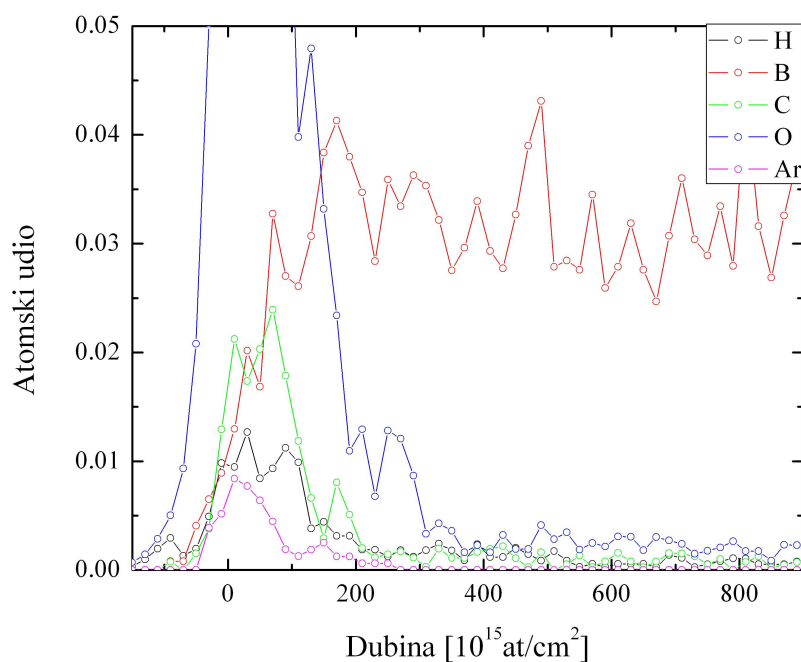
Svi elementi koji se nalaze u slitini dobru su razdvojeni po masi. Vrlo lijepo se vidi odvajanje izotopa bora,  $^{10}\text{B}$  i  $^{11}\text{B}$ . Željezo i bakar također su razdvojeni pa se može zaključiti da je masena razlučivost oko 8 amu za  $A \sim 60$ . Jod u spektru dolazi od višestrukog raspršenja primarnog snopa na Fe i Cu (inače po kinematici ne bi smio ulaziti u kut raspršenja od  $37.5^\circ$ ,

izraz 2.1.5). Vidljivo je i onečišćenje uzorka vodikom, ugljikom i kisikom (najviše na površini). Vodik i ugljik dolaze iz ugljikovodika (nesavršeni vakuum prilikom pripreme uzorka), a kisik iz oksida koji je stvoren prilikom pripreme uzorka (najvjerojatnije  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Površina uzorka čišćena je rasprašivanjem snopa argona što objašnjava njegovu prisutnost u uzorku.

Analiza spektara rađena je pomoću FINLANDIA, programskog paketa za direktnu konverziju energijskih spektara u dubinski profil. Na slici 6.18 prikazan je dubinski profil svih elemenata u uzorku, a na slici 6.19 nalazi se detaljniji prikaz dubinskog profila za manje koncentracije.



**Slika 6.18** Dubinski profil AlCuFeB slitine dobiven pomoću FINLANDIA programa



**Slika 6.19** Dubinski profil nečistoća u AlCuFeB slitini dobiven pomoću FINLANDIA programa

Iz slike 6.18 može se vidjeti da je koncentracija elemenata u uzorku homogena po dubini. Nečistoće koje se nalaze u uzorku (H, C, O i Ar) većinom su smještene na površini uzorka (slika 6.19).

Rezultati analize daju sljedeće vrijednosti atomskih udjela pojedinih elemenata (usrednjeno na dubini od  $210 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$  do  $810 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ ):

H  $\rightarrow$  0.12 at. %  
 B  $\rightarrow$  3.20 at.%  
 C  $\rightarrow$  0.11 at.%  
 O  $\rightarrow$  0.30 at.%  
 Al  $\rightarrow$  59.40 at.%  
 Fe  $\rightarrow$  12.60 at.%  
 Cu  $\rightarrow$  24.30 at.%

Dobiveni iznosi atomskih udjela su u izvrsnom slaganju s danim vrijednostima za taj uzorak: Al $\rightarrow$ 59 at.%, Cu $\rightarrow$ 25.5 at.%, Fe $\rightarrow$ 12.5 at.% i B $\rightarrow$ 3 at.%. Ujedno je analizom pokazano da postoje nečistoće kako pri površini tako i u dubini uzorka.

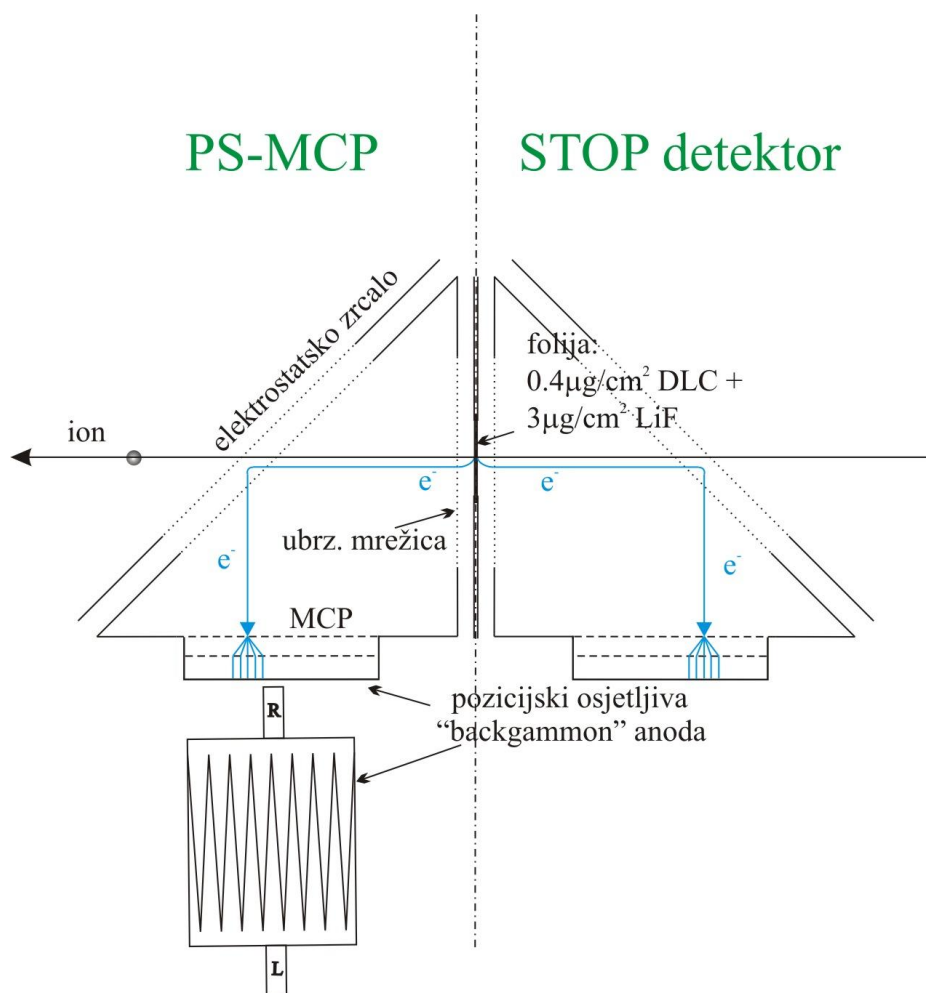
## Poglavlje VII

### POZICIJSKI OSJETLJIV DETEKTOR I TOF-ERDA

U cilju poboljšanja površinske dubinske razlučivosti razvijen je pozicijski osjetljiv mikrokanalni detektor za kinematičku popravku raspršenja. U ovom poglavlju biti će predstavljen dizajn i karakteristike pozicijski osjetljivog detektora. Ujedno će biti prikazani i rezultati ovisnosti površinske vremenske razlučivosti (sa i bez kinematičke popravke) za O i F, u matricama SiO<sub>2</sub> i CaF<sub>2</sub> o detektiranoj energiji. Podaci o razvijenom pozicijskom detektoru su objavljeni i mogu se naći u [Sik10a].

#### 7.1 Pozicijski osjetljiv mikrokanalni detektor (PS-MCP)

Ukupna energijska razlučivost pri površini dana je preko izraza (3.2.1). Jedan od članova u ukupnoj energijskoj razlučivosti je i geometrijski doprinos (3.2.2) koji se javlja zbog konačne dimenzije ulaznog snopa i otvora prostornog kuta detekcije (izlazni ioni imaju kutnu raspodjelu, izraz 3.2.3). Pošto energija izbijenih iona ima kutnu ovisnost koja je  $\propto \cos^2 \varphi$ , gdje je  $\varphi$  kut raspršenja, doći će i do raspodjele u energiji zbog raspodjele u kutu raspršenja. Da bi se smanjio geometrijski doprinos, a samim time i povećala ukupna energijska razlučivost, treba poznavati poziciju, tj. kut detektiranog iona. To se može postići pomoću pozicijski osjetljivog detektora. Iz poznate pozicije (kuta) iona može se napraviti kinematička popravka i minimalizirati geometrijski član. U tu svrhu razvijen je pozicijski osjetljiv mikrokanalni detektor (PS-MCP). Shematski prikaz PS-MCP detektora nalazi se na slici 7.1.



**Slika 7.1** Shematski prikaz PS-MCP detektora i "backgammon" anode

PS-MCP detektor montiran je iza druge vremenske stanice (STOP detektora). Na taj način se može samo jedna folija iskoristiti za izbijanje sekundarnih elektrona koji će producirati kako STOP tako i pozicijski signal. Na lijevoj stranici slike 7.1 nalazi se PS-MCP detektor, a na desnoj strani je STOP stanica. Dizajn pozicijskog detektora isti je kao i onaj vremenskih stanica, tj. bazira se na elektrostatskom zrcalu [Bus80].

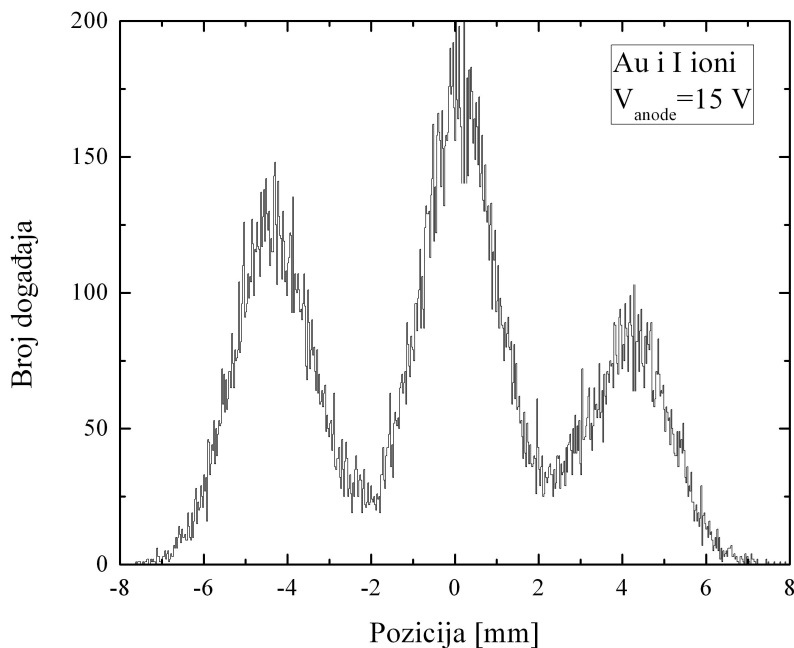
Sekundarni elektroni, izbijeni ionima iz folije, ubrzavaju se i skreću elektrostatskim zrcalom na mikrokanalni detektor. Elektronski oblak koji izlazi iz MCP detektora sakuplja se s jednodimenzionalnom (1D) pozicijski osjetljivom "backgammon" anodom [All76] (slika 7.1) udaljenom 2 mm od izlaza iz MCP detektora. Širina jednog "cik-cak" dijela anode je također 2 mm. Naboj, koji padne na "backgammon" anodu, razdijeli se na dva dijela, te se mjeri visina signala  $R$  i  $L$  (slika 7.1). Pozicija centroida elektronskog oblaka određuje se iz relacije:

$$Pozicija = \frac{R}{R+L}. \quad (7.1.1)$$

Na taj se način mjeri projekcija položaja iona na foliji, tj. kut detekcije.

Elektronski oblak koji izlazi iz MCP detektora ima prostornu i energijsku distribuciju što utječe na pozicijsku razlučivost PS-MCP. Grupa iz Tokya [Kos85] pokazala je da je energijska distribucije široka 3 eV s maksimumom od oko 5 eV. Ta mjerenja dobro se slažu s teorijskim predviđanjima koje su napravili Price et al. [Pri01]. Edgar et al. [Edg89] mjerili su prostornu distribuciju elektronskog oblaka iz MCP detektora, te ustvrdili da ona ovisi o razlici potencijala između pozicijski osjetljive anode i izlaza iz mikrokanalnog detektora. Zbog toga je napravljeno mjerenje ovisnosti pozicijske razlučivosti PS-MCP detektora o razlici napona između "backgammon" anode i MCP detektora.

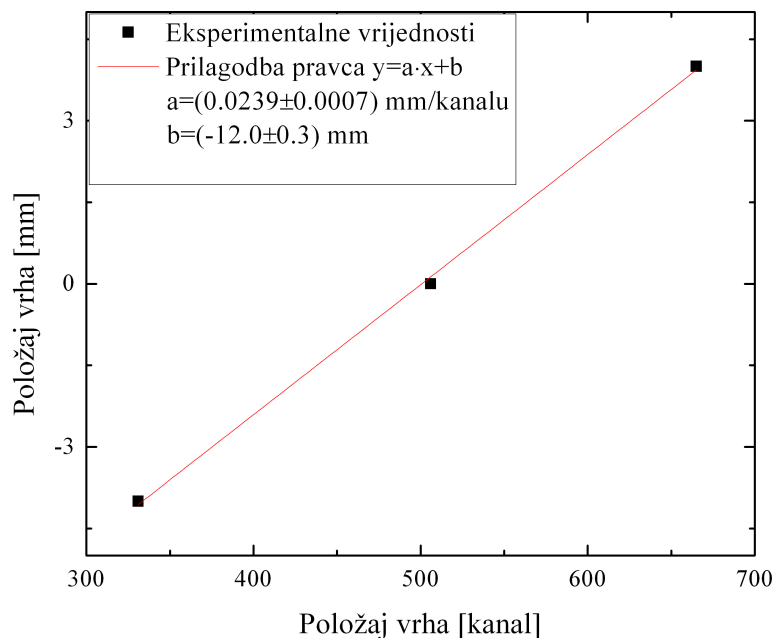
Ispred PS-MCP detektora stavljena je maska s tri procjepa širine 0.6 mm i međusobno razmaknutih 4 mm. Slika 7.2 prikazuje pozicijski spektar izbijenih Au i raspršenih I iona koji su prošli kroz masku (korišten je snop 25 MeV  $^{127}\text{I}$  raspršen na meti Au).



**Slika 7.2** Pozicijski spektar izbijenih Au i raspršenih I iona koji su prošli kroz masku

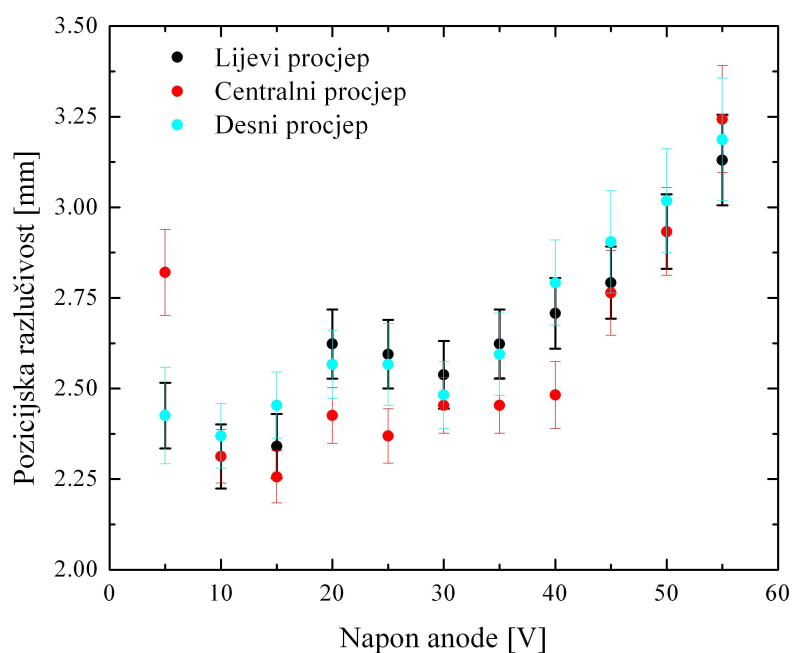
Na slici 7.2 jasno se vide tri vrha koji pripadaju trima procjepima u masici. Zbog kružnog otvora folije PS-MCP detektora ( $d=12$  mm) postoji razlika u broju događaja koji pripadaju

centralnom i susjednom procjepu (površina folije koju prekrivaju procjepi je različita). Prilagodbom 3 Gaussove funkcije na pozicijski spektar dobije se informacija o pozicijskoj razlučivosti (FWHM) i položaju vrha. Pozicijska os kalibrirana je u milimetre pomoću poznatog razmaka između procjepa (uzeto je da je centralni procjep na poziciji 0 mm) i dobivenih položaja vrhova iz Gaussove prilagodbe (slika 7.3).



**Slika 7.3** Kalibracija pozicijske osi

Slika 7.4 prikazuje ovisnost pozicijske razlučivosti (FWHM) o razlici potencijala između "backgammon" anode i izlaza iz MCP detektora za svaki procjep.



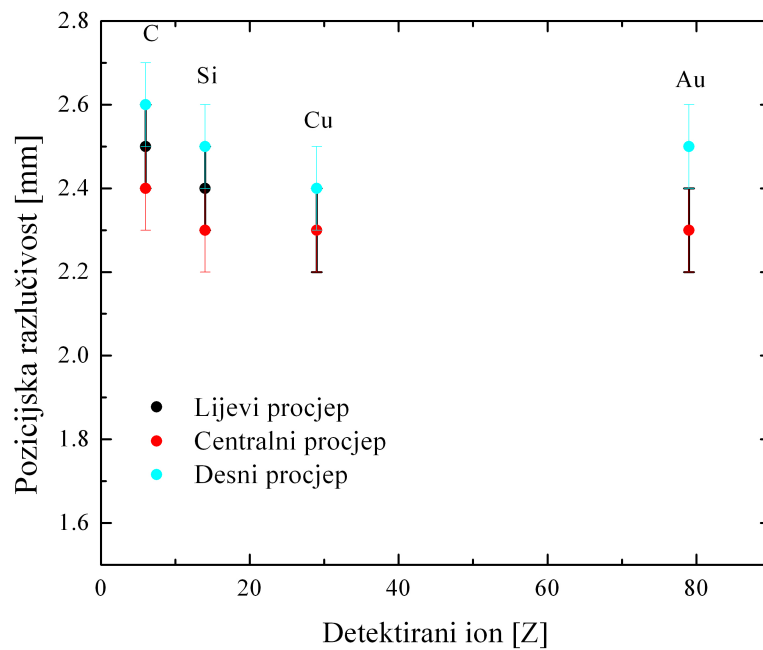
**Slika 7.4** Ovisnost pozicijske razlučivosti o razlici napona između "backgammon" anode i izlaza iz MCP detektora

Iz slike se može vidjeti da ne postoji neka velika razlika u pozicijskoj razlučivosti za pojedini procjep što ukazuje na uniformno ponašanje anode. Najbolja razlučivost u poziciji,  $(2.3 \pm 0.1)$  mm, postignuta je za razliku napona od 12.5 V što odgovara kutnoj razlučivosti od  $(0.130 \pm 0.006)^\circ$ .

Ono što najviše utječe na pozicijsku razlučivost PS-MCP detektora su sekundarni elektroni izbijeni iz folije koji imaju određenu prostornu i energijsku distribuciju (poglavlje 4.1). Putanja elektrona neće biti savršeno ravna i zbog toga će postojati neka raspodjela elektrona na samom ulazu u MCP detektor. Drugim riječima, točka na foliji, iz koje se emitira elektron, projicira se na neku površinu s određenom raspodjelom, a ne u točku na ulazu u mikrokanalni detektor. Moguće rješenje tog problema (koje nije razmatrano u ovom radu) je konstrukcija elektrostatske leće koja bi snop elektrona emitiranih iz točke na foliji fokusirala opet u točku na ulazu u MCP detektor [Hub05].

Na kraju, izmjerena je još ovisnost pozicijske razlučivosti o vrsti detektiranog iona za fiksni potencijal anode od 12.5 V (slika 7.5)





**Slika 7.5** Ovisnost pozicijske razlučivosti o vrsti detektiranog iona za fiksni potencijal anode od 12.5 V

Sa slike 7.5 može se zaključiti da ne postoji neka velika razlika u pozicijskoj razlučivosti za različite ione.

Busch et al. [Bus80] su sa sličnim dizajnom detektora postigli pozicijsku razlučivost od 1.3 mm, no ta vrijednost ne može se usporediti s vrijednošću dobivenom u ovom radu jer je njihovo mjerenje rađeno s 770 MeV Xe ionima što je za red veličine viša energija nego što su tipične energije korištene ovdje. U nastavku biti će pokazano da je razlučivost od 2.3 mm sasvim dovoljna da bi se napravila kinematička popravka TOF-ERDA spektara.

## 7.2 Pozicijski osjetljiva TOF-ERDA spektroskopija

Kako je već rečeno, kutna raspodjela izbijenih iona u procesu elastičnog raspršenja može se izračunati preko izraza  $(\delta\theta)^2 = \left(\frac{gw}{L_D}\right)^2 + \left(\frac{gd \sin \beta}{L_D \sin \alpha}\right)^2$ , gdje su faktori  $g$  0.59 i 0.68 za kružni i kvadratični izgled snopa/detektora [Die79]. Za korišteni TOF-ERDA spektrometar dobije se  $\delta\theta = 0.44^\circ$ . Pomoću pozicijski osjetljivog detektora (nakon što se napravi kinematička popravka) kutna se raspodjela smanji na  $0.13^\circ$  (poglavlje 7.1) što daje smanjenje geometrijskog doprinosa (izraz 3.2.2) za faktor  $\sim 3$ .

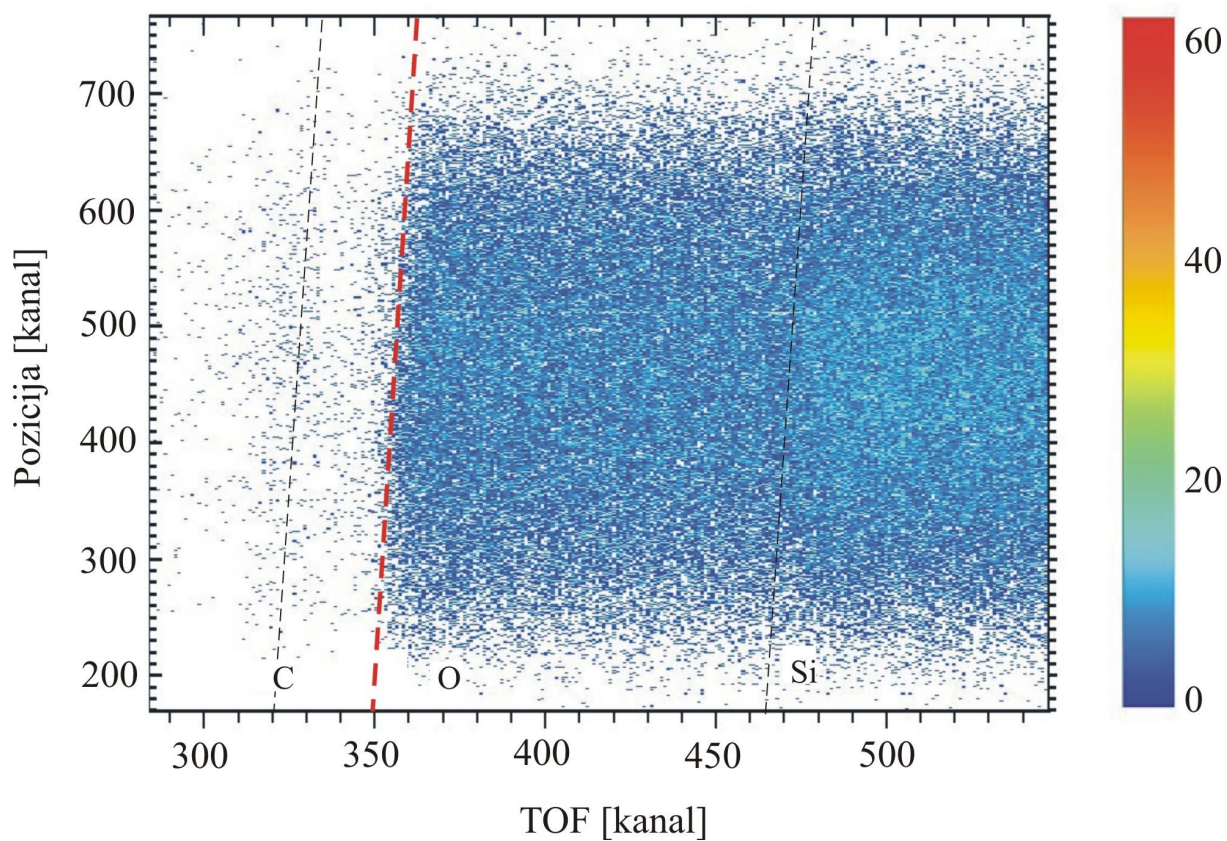
Napravljena su mjerenja O i F iz matrica  $\text{SiO}_2$  i  $\text{CaF}_2$  s ciljem da se vidi koliko je poboljšanje površinske vremenske razlučivosti nakon što se napravi kinematičke popravka spektara. Za mjerenje je korišten snop  $^{127}\text{I}$  s rasponom energija 5-30 MeV u koracima od 5 MeV (upadni kut je  $20^\circ$  u odnosu na površinu mete). Kinematička popravka rađena je tako da se svako vrijeme proleta (za koje postoji podatak o poziciji) popravi preko izraza:

$$t'(ns) \rightarrow t(ns) \frac{\cos(\theta + \partial\theta)}{\cos(\theta)}, \quad (7.2.1)$$

gdje je  $\partial\theta = \arctan\left(\frac{\text{Pozicija}}{L_D}\right)$ .  $L_D$  je udaljenost pozicijskog detektora od mete (1000 mm), a

*Pozicija* se mjeri i određuje preko izraza 7.1.1.

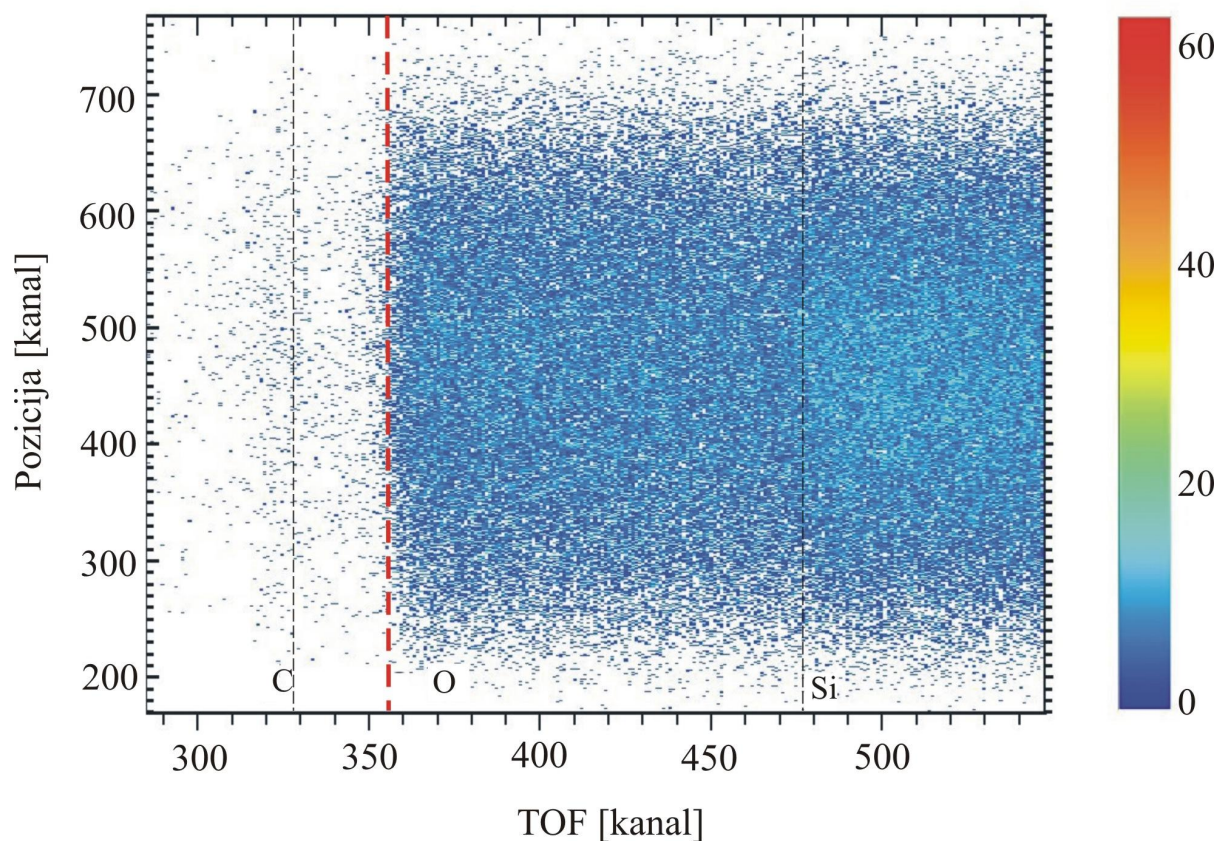
Na slici 7.6 nalazi se 2D PS-MCP-TOF koincidentna mapa  $\text{SiO}_2$  uzorka.



**Slika 7.6** 2D PS-MCP-TOF koincidentna mapa uzorka  $\text{SiO}_2$

Iz slike 7.6 jasno se vidi da je vremenski rub kisika nagnut s obzirom na pozicijsku os zbog geometrijskog doprinosa (raspodjela u kutu izbijenog iona).

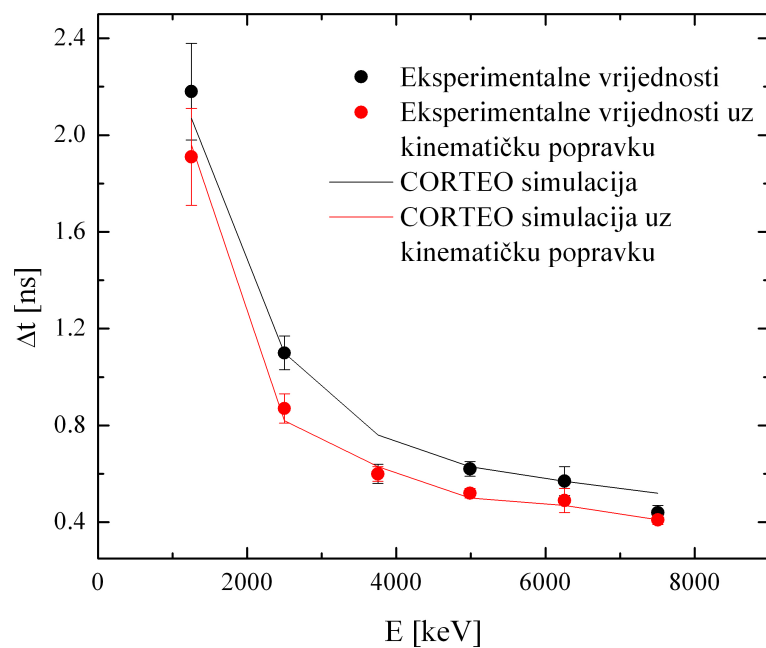
Slika 7.7 prikazuje isti 2D koincidentni spektar nakon što je napravljena kinematička popravka.



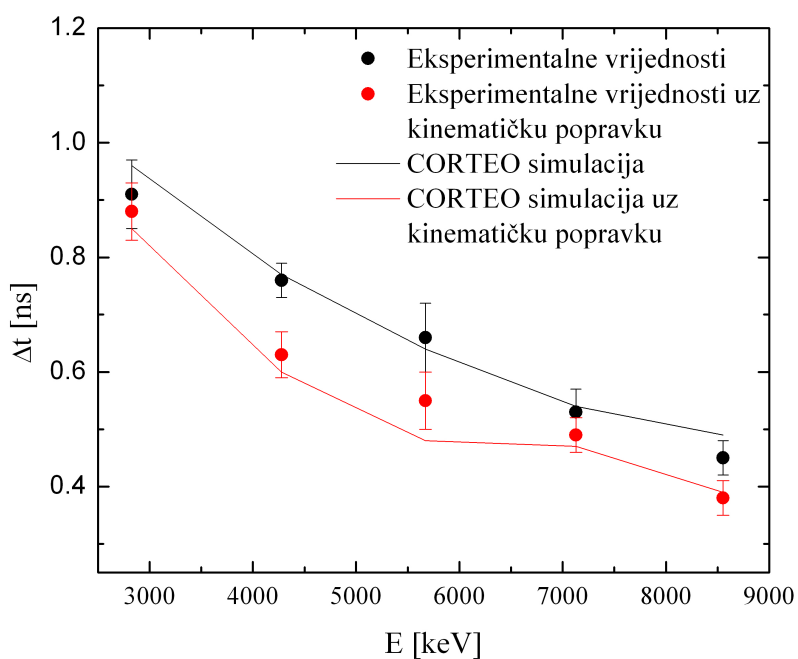
**Slika 7.7** 2D PS-MCP-TOF koincidentna mapa uzorka  $\text{SiO}_2$  uz kinematičku popravku

Može se uočiti da je rub kisika, nakon kinematičke popravke, paralelan s pozicijskom osi, tj. kutna raspodjela izbijenog iona je smanjena.

Površinska vremenska razlučivost dobivena je prilagodbom funkcije greške [Abr84] na rub vremenskog spektra izbijenih iona. Na sljedećim slikama prikazana je ovisnost površinske vremenske razlučivosti o energiji detektiranih (izbijenih) iona O i F.



**Slika 7.8** Ovisnost površinske vremenske razlučivosti o energiji za kisik izbijenog iz  $\text{SiO}_2$



**Slika 7.9** Ovisnost površinske vremenske razlučivosti o energiji za fluor izbijen iz  $\text{CaF}_2$

Sa slika 7.8 i 7.9 vidljiva je jasna razlika u površinskoj vremenskoj razlučivosti između "običnih" i kinematički korigiranih vremenskih spektara. Vremenski spektri koji su kinematički popravljani imaju bolju površinsku vremensku, a samim time i dubinsku, razlučivost. Na slikama 7.8 i 7.9 prikazana je i simulacija površinske vremenske razlučivosti MC kodom CORTEO koja se dobro slaže s eksperimentalnim vrijednostima.

Nakon što se provede kinematički popravak, ukupna površinska vremenska razlučivost se poboljša za približno 20%. To je u skladu s očekivanjem za naš prostorni kut detekcije,  $\Delta\Omega = 0.11 \text{ msr}$ , koji je malen i geometrijski doprinos nije velik. To se može vidjeti i iz mjerenja intrinzične vremenske razlučivosti (poglavlje 5.1). Na slici 5.3 prikazani su svi doprinosi koji, uz geometrijski doprinos, sudjeluju u ukupnoj površinskoj vremenskoj razlučivosti. Za male prostorne kuteve ti su doprinosi istog reda veličine kao i geometrijski doprinos u procesu izbijanja iona. Tako za 8 MeV kisik  $\Delta E_{geom}$  iznosi  $93 \text{ keV}$  (3.2.2), dok je  $\Delta E_{ostalo} = 117 \text{ keV}$  (slika 5.3), a  $\Delta E_{ukupno} = \sqrt{\Delta E_{geom}^2 + \Delta E_{ostalo}^2} = 149 \text{ keV}$ . Za slučaj savršene pozicijske razlučivosti je  $\Delta E_{geom} = 0 \text{ keV}$  i  $\Delta E_{ukupno} = \Delta E_{ostalo} = 117 \text{ keV}$ , što vodi na poboljšanje površinske razlučivosti za  $\sim 27\%$ . Zbog toga je pozicijska razlučivost od 2.3 mm sasvim dovoljna za kinematičku popravku spektara.

Situacija je znatno drugačija za TOF-ERDA spektrometre koji imaju puno veći prostorni kut ( $\sim 1 \text{ msr}$ ). Prednost korištenja velikog prostornog kuta je u smanjenju vremena sakupljanja spektra (sakupi se više događaja za isto vrijeme), a samim time se smanjuje i mogućnost eventualnog oštećenja uzorka primarnim snopom. Za velike prostorne kuteve geometrijski doprinos je u ukupnoj energijskoj razlučivosti dominantan faktor, te da bi se zadržala izvrsna dubinska razlučivost TOF-ERDA spektrometra nužno je napraviti kinematičku popravku spektara.

## Poglavlje VIII

### ZAKLJUČAK

TOF-ERDA spektroskopija jedna je od najboljih IBA metoda za karakterizaciju materijala jer je zbog istovremene detekcije vremena proleta i energije atoma izbijenih iz mete, moguće istovremeno analizirati i dubinski profilirati sve elemente.

U ovom radu prikazan je razvoj i instalacija TOF-ERDA spektroskopa u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković. Vremenske stanice, koje služe za mjerenje vremena proleta, u potpunosti su izrađene u radionici laboratorija. Optimizacijom elektronike i razlike potencijala na vremenskim stanicama, postignuta je intrinzična vremenska razlučivost sistema od 240 ps. Tako dobra intrinzična vremenska razlučivost osnovni je preduvjet da TOF-ERDA spektrometar ima dobru masenu i dubinsku razlučivost. Napravljeno je nekoliko eksperimenata kojim je izmjerena masena razlučivost od 1 amu do mase 28 amu. Optimizacijom eksperimentalnih uvjeta (energija i vrsta ulaznog iona, kut upada na metu) postignuta je dubinska razlučivost od 1 nm pri površini za kisik u matrici uzorka  $\text{TiO}_2$ .

Posebna pažnja u ovom radu bila je posvećena povećanju relativne efikasnosti detekcije TOF-ERDA spektrometra za lake elemente ( $Z < 3$ ). Modifikacijom tankih ugljikovih folija u vremenskim stanicama (prekrivanjem folija tankim slojem LiF) povećana je efikasnost detekcije vodika za faktor 4 za 2 MeV H, odnosno faktor 3 za 400 keV H. Efikasnost sistema testirana je na standardnom referentnom materijalu (tačno poznate koncentracije i dubinskog profila vodika) i uzorcima s implantiranim 10 keV H i D ionima.

Ujedno, napravljena je analiza nekoliko različitih uzoraka TOF-ERDA spektroskopijom. Pokazano je da se ovom IBA metodom na brz i jednostavan način može dobiti dubinski profil i atomski udio svih elemenata u uzorku. Spektri su analizirani analitičkim i MC kodovima te je jasno prikazana prednost i nužnost korištenja MC kodova.

Zadnji dio rada bio je posvećen razvoju i instalaciji pozicijski osjetljivog MCP detektora na postojeći TOF-ERDA sistem. Pomoću pozicijski osjetljivog detektora moguće je napraviti kinematičku popravku spektara što vodi na poboljšanje dubinske razlučivosti sistema na površini. Pozicijska razlučivost PS-MCP detektora iznosi 2.3 mm što je dovoljno

za kinematičku popravku TOF-ERDA spektara. Za TOF-ERDA sisteme s malim prostornim kutevima (kao što je naš, 0.11 msr) površinska dubinska razlučivost poboljša se samo za 20%. Međutim, kinematička popravka jako je važna za TOF-ERDA sisteme s velikim prostornim kutevima ( $\sim 1$  msr) i u tom slučaju je pozicijski osjetljiv detektor nužan da bi se zadržala dubinska razlučivost od  $\sim 1$  nm na površini. Prednost upotrebe većih prostornih kuteva detekcije je u tome što se smanjuje vrijeme skupljanje spektra i moguće oštećenje uzorka izazvano upadnim snopom.



## **Poglavlje IX**

### **LITERATURA**

- [Abr84] M. Abramowitz, I. A. Stegun: Pocketbook of Mathematical Functions, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt 1984.
- [All76] R. Allemand, G. Thomas: Nouveau detecteur de localisation, *lear Instruments and Methods* 137 (1976) 141-149
- [Alo79] E. V. Alonso, R. A. Baragiola, J. Ferron, A. Oliva-Florio: Electron emission from Inconel under ion bombardment, *Radiation Effects and Defects in Solids* 45 (1979) 119-122
- [Ams03] G. Amsel, G. Battistig, A. L'Hoir: Small angle multiple scattering of fast ions, physics, stochastic theory and numerical calculations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 201 (2003) 325
- [And77] H. H. Andersen, J. F. Ziegler: Hydrogen-Stopping powers and Ranges in All elements, vol.3 of *The Stopping and Ranges of Ion sin Matter*, Pergamon press, New york, 1977
- [And80] H. H. Andersen, F. Besenbacher, P. Loftager, and W. Möller: Large-angle scattering of light ions in the weakly screened Rutherford region, *Physical Review A* 21 (6) (1980) 1891
- [Ars01] K. Arstila, T. Sajavaara, J. Keinonen: Monte Carlo simulation of multiple and plural scattering in elastic recoil detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 174 (2001) 163
- [Ars04] K. Arstila, J. A. Knapp, K. Nordlund, B. L. Doyle: Monte Carlo simulations of multiple scattering effects in ERDA measurements, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 210-220 (2004) 1058
- [Bab71] C. Baboux, M. Perdrix, R. Goutte, C. Guiland: Emission électronique secondaire d'un monocristal de NaCl bombardé par des ions de gaz rares, *Journal of Physics D* 4 (1971) 1617-1623

- [Ben94] O. Benka, A. Brandstötter, E. Steinbauer: Elastic recoil detection analysis using ion-induced electron emission for particle identification, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 85 (1994) 650
- [Bog01] SPECTOR-Data Acquisition Software, Version 1.00 for Windows 95/98/NT, Software by Mladen Bogovac (bogovac@rudjer.irb.hr)
- [Boh13] N. Bohr: On the theory of the decrease of velocity of moving electrified particles on passing through matter, Philosophical Magazine 25 (145) (1913) 10
- [Boh98] W. Böhne, J. Röhrich, G. Röscher: The new time-of-flight ERDA setup at the HMI-Berlin, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 139 (1998) 219
- [Bou94] M. El Bouanani, M. Hult, L. Persson, E. Swietlicki, M. Andersson, M. Östling, N. Lundberg, C. Zaring, D. D. Cohen, N. Dytlewski, P. N. Johnston, S. R. Walker, I. F. Bubb, H. J. Whitlow: Multivariate analysis method for energy calibration and improved mass assignment in recoil spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 94 (1994) 530-536
- [Bou04] G. Boudreault, R. G. Elliman, R. Grötzschel, S. C. Gujrathi, C. Jeynes, W. N. Lennard, E. Rauhala, T. Sajavaara, H. Timmers, Y. Q. Wang, T. D. M. Weijers: Round Robin: measurement of H implantation distributions in Si by elastic recoil detection, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 222 (2004) 547
- [Bri07] FINLANDIA, a program for TOF-ERDA analysis, Privatna komunikacija; Bert.Brijs@imec.be
- [Bus80] F. Busch, W. Pfeffer, B. Kohlmeyer, D. Schüll, F. Pühlhoffer: A position-sensitive transmission time detector, Nuclear Instruments and Methods 171 (1980) 71
- [Chu76] W.K. Chu: Calculation of energy straggling for protons and helium ions, Physical Review A 13 (1976) 2057
- [Chu78] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet: Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York, 1978
- [Cli90] L. Cliche, S. C. Gujrathi, L. A. Hamel: Pulse height defects for  $^{16}\text{O}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{81}\text{Br}$  ions in silicon surface barrier detectors, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 45 (1990) 270-274

- [Clo89] A. Clouvas, H. Rothard, M. Burkhard, K. Kroneberger, C. Biedermann, J. Kemmler, and K. O. Groeneveld, R. Kirsch, P. Misaelides, A. Katsanos: Secondary electron emission from thin foils under fast-ion bombardment, *Physical Review B* 39 (1989) 6316
- [CPO] CPO, Charged Particle Optics Programs, [www.electronoptics.com/](http://www.electronoptics.com/)
- [Die79] D. Dieumegard, D. Dubreuil, G. Amsel: Analysis and depth profiling of deuterium with the  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$  reaction by detecting the protons at backward angles, *Nuclear Instruments and Methods* 166 (1979) 431
- [Döb98] M. Döbeli, R. M. Ender, V. Liechtenstein, D. Vetterli: Time-of-flight spectrometry applied to 2 MeV He RBS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 142 (1998) 417
- [Döb04] M. Döbeli, C. Kottler, M. Stocker, S. Weinmann, H.-A. Synal, M. Grajcar, M. Suter: Gas ionization chambers with silicon nitride windows for the detection and identification of low energy ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 219-220 (2004) 415-419
- [Döb05] M. Döbeli, C. Kottler, F. Glaus, M. Suter: ERDA at the low energy limit, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 241 (2005) 428-435
- [Dol04] G. Dollinger A. Bergmaier, L. Goergens, P. Neumaier, W. Vandervorst, S. Jakschik: High resolution elastic recoil detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 219-220 (2004) 333
- [Doo85] L. R. Doolittle: Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 9 (1985) 344
- [Dre96] C. G. Drexler, R. D. DuBois: Energy- and angle-differential yields of electron emission from thin carbon foils after fast proton impact, *Physical Review A* 53 (1996) 1630
- [Duj96] D. Dujmić, M. Jakšić, N. Soić, T. Tadić, I. Bogdanović: 3D hydrogen profiling using a proton microbeam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 111 (1996) 126
- [Edg89] M. L. Edgar, R. Kessel, J. S. Lapington, D. M. Walton: Spatial charge cloud distribution of microchannel plates, *Review of Scientific Instruments* 60 (1989) 3673

- [Ell04] R. G. Elliman, H. Timmers, T. D. M. Weijers: Hydrogen detection with a gas ionization elastic recoil detector, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 219-220 (2004) 410-414
- [Fan97] Z. Fang, D. J. O'Connor: A time detector for MeV particles using secondary electron emission and microchannel plates, *Review of Scientific Instruments* 68 (11) (1997) 4027
- [Fel86] L. C. Feldman, J. W. Mayer: *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland, New York, 1986.
- [Gia07] S. Giangrandi, K. Arstila, B. Brijs, T. Sajavaara, A. Vantomme, W. Vandervorst: Depth resolution optimization for low-energy ERDA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 261 (2007) 512
- [Gia07a] S. Giangrandi, B. Brijs, T. Sajavaara, K. Arstila, A. Vantomme, W. Vandervorst: Time-of-flight telescope for heavy-ion RBS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 261 (2007) 529-533
- [Gia08] S. Giangrandi, T. Sajavaara, B. Brijs, K. Arstila, A. Vantomme, W. Vandervorst: Low-energy heavy-ion TOF-ERDA setup for quantitative depth profiling of thin films, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 266 (2008) 5144-5150
- [Gia09] S. Giangrandi, K. Arstila, B. Brijs, T. Sajavaara, A. Vantomme, W. Vandervorst: Considerations about multiple and plural scattering in heavy-ion low-energy ERDA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 267 (2009) 1936
- [Gol80] H. Goldstein: *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, 1980
- [Hin90] P. F. Hinrichsen, D. W. Hetherington, S. C. Gujrathi, L. Cliche: Heavy –ion energy resolution of SSB detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 45 (1990) 275
- [Hub05] M. Huber, A. Bergmaier, G. Dollinger: Position Sensitive TOF-ERDA Analysis, Universität der Bundeswehr München, Neubiberg, Annual Report, 2005.
- [Jac94] H. Jacobsson, G. Holmén: Electron emission from ion-bombarded SiO<sub>2</sub> thin films, *Physical Review B* 49 (1994) 1789-1795
- [Jok96] J. Jokinen, P. Haussalo, J. Keinonen, M. Ritalab, D. Riiheläb and M. Leskeläb: Analysis of AlN thin films by combining TOF-ERDA and NRB techniques, *Thin Solid Films* 289 (1996) 159-165

- [Kim98a] J. K. Kim, Y. S. Kim, G. D. Kim, H. W. Choi, H. J. Woo, S. Y. Cho, C. N. Whang: A TOF spectrometer for elastic recoil detection, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 140 (1998) 380
- [Kim98b] K. Kimura, G. Andou, K. Nakajima: Enhancement of the Secondary-Electron Production Process in Front of Insulator Surface, *Physical Review Letters* 81 (1998) 5438-5441
- [Kim98] K. Kimura, K. Nakajima, M. Mannami: Some applications of high-resolution RBS and ERD using a magnetic spectrometer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 136-138 (1998) 1196
- [Kön75] W. König, K. H. Krebs, S. Rogaschewski: Untersuchungen zur Ionen—Elektronen-Emission einkristalliner Alkalihalogenide beim Beschuss mit positiven Edelgasionen im Energiebereich 1,5–25 keV, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 16 (1975) 243-256
- [Kos85] N. Koshida, M. Hosobuchi: Energy distribution of output electrons from a microchannel plate, *Review of Scientific Instruments* 56 (1985) 1329
- [Kos07] K. M. Kosev: A High-Resolution Time-of-Flight Spectrometer for Fission Fragments and Ion Beams, *Doktorska disertacija* 2007, Institut für Kern und Teilchenphysik, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, Technische Universität Dresden
- [Kot06] C. Kottler, M. Döbeli, F. Glaus, M. Suter: A spectrometer for low energy heavy ion ERDA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 248 (2006) 155-162
- [Lan44] L. Landau: On the energy loss of fast particles by ionization, *Journal of Physics (USSR)* 8 (1944) 201
- [Laz06] P. Lazic, H. Stefancic, H. Abraham: The Robin Hood method - A novel numerical method for electrostatic problems based on a non-local charge transfer, *Journal of Computational Physics* 213 (2006) 117
- [Laz08] P. Lazic, H. Stefancic, H. Abraham: The Robin Hood method - A new view on differential equations, *Engineering Analysis with Boundary Elements* 32 (2008) 76
- [Leo87] W. R. Leo: *Techniques for Nuclear and particle physics Experiments*, Springer-Verlag, Berlin, 1987

- [Lie06] V. Kh. Liechtenstein, T. M. Ivkova, E. D. Olshanski, R. Repnow, P. Steier, W. Kutschera, A. Wallner, R. von Hahn: Preparation and investigation of ultra-thin diamond-like carbon (DLC) foils reinforced with collodion, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A 561 (2006) 120
- [Lin61] J. Lindhard, M. Scharff: Energy Dissipation by Ions in the kev Region, Physical Review 124 (1961) 128
- [Mal09] M. Mallepell, M. Döbeli, M. Suter: Annular gas ionization detector for low energy heavy ion backscattering spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 267 (2009) 1193-1198
- [Mar75] A. D. Marwick, P. Sigmund: Small-angle multiple scattering of ions in the screened Coulomb region : 2. Lateral spread, Nuclear Instruments and Methods 126 (1975) 317
- [May97] M. Mayer, Technical Report IPP 9/113, Max-Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997
- [Pri01] G. J. Price, G. W. Fraser: Calculation of the output charge cloud from a microchannel plate, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A 474 (2001) 188-196
- [Raz03] A. Razpet, P. Pelicon, Z. Rupnik, M. Budnar: Development of a time-of-flight telescope for ERDA at the Jožef Stefan Institute, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 201 (2003) 535-542
- [Rei02] . Reichart, G. Dollinger, A. Bergmaier, G. Datzmann, A. Hauptner, H. -J. Körner: Sensitive 3D hydrogen microscopy by proton proton scattering, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 197 (2002) 134
- [Rei08] U. Reinholz, W. Bremser, K. -W. Brzezinka, E. Strub, H. -P. Weise: A thin-layer reference material for hydrogen analysis, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 266 (2008) 2418
- [Rie98] M. Riedel, H. Düsterhöft: Hydrogen outgassing of ZrNiCu(H) amorphous alloy studied by secondary ion mass spectrometry, Rapid Communications in Mass Spectrometry 12 (1998) 1510
- [Roc03] A. Menchaca-Rocha, J. I. Cabrera, R. Alfaro, E. Belmont-Moreno, A. Martinez-Davalos: A new approach to deal with non-linearities in Si detector response, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 207 (2003) 356-367

- [Rot07] H. Rothard, R. Moshhammer, J. Ullrich, H. Kollmus, R. Mann, S. Hagmann, T. J. M. Zouros: Differential multi-electron emission induced by swift highly charged gold ions penetrating carbon foils, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 258 (2007) 91
- [Rot90] Hermann Rothard, Kurt Kroneberger, Alexander Clouvas, Erling Veje, Peter Lorenzen, Norman Keller, Jürgen Kemmler, Wolfgang Meckbach, Karl-Ontjes Groeneveld: Secondary-electron yields from thin foils: A possible probe for the electronic stopping power of heavy ions, *Physical Review A* 41 (1990) 2521
- [Saj00] T. Sajavaara, K. Arstila, A. Laakso, J. Keinonen: Effects of surface roughness on results in elastic recoil detection measurements, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 161-163 (2000) 235
- [Scf85] L. I. Schiff,: *Quantum mechanics*, 3rd edition, McGraw-Hill Inc., new York, 1985
- [Sch08] F. Schiettekatte: Fast Monte Carlo for ion beam analysis simulations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 266 (2008) 1880
- [Sch90] G. Schiwietz, J. P. Biersack, D. Schneider, N. Stolterfoht, D. Fink, V. J. Montemayour, B. Skogvall: Investigation of  $\delta$ -electron emission in collisions of highly charged fast Ne projectiles with carbon-foil targets, *Physical Review B* 41 (1990) 6262
- [Sig74] P. Sigmund, K. B. Winterbon: Small-angle multiple scattering of ions in the screened Coulomb region : I. Angular distributions, *Nuclear Instruments and Methods* 119 (1974) 541
- [Sik08] Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, M. Jakšić: Development of a time – of – flight spectrometer at the Ruđer Bošković Institute in Zagreb, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B* 266 (2008) 1328
- [Sik10] Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, M. Jakšić: Quantitative analysis of hydrogen in thin films using TOF ERDA spectroscopy, *Thin Solid Films* 518 (2010), 2617-2622
- [Sik10a] Z. Siketić, I. Bogdanović Radović, M. Jakšić, N. Skukan: Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis with a position sensitive detector, *Review of Scientific Instruments* 81 (2010), doi: 10.1063/1.3356976.
- [Smi96] B.C. Smith: *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1996.

- [Sta90] T.M. Stanescu, J.D. Meyer, H. Baumann, K. Bethge: Time-of-flight spectrometry for materials analysis, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 50 (1990) 167
- [Ste57] E. J. Sternglass: Theory of Secondary Electron Emission by High-Speed Ions, Physical Review 108 (1957) 1
- [Szi95] E. Szilágyi, F. Pászti, G. Amsel: Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 100 (1995) 103
- [Tes95] J. R. Tesmer, M. Nastasi (Eds.): Handbook of Modern Analysis, Material Research Society, Pittsburg 1995.
- [Tho08] S.-M. Thomas, R. Thomas, P. Davidson, P. Reichart, M. K. Müller, G. Dollinger: Application of Raman spectroscopy to quantify trace water concentrations in glasses and garnets, American Mineralogist 93 (2008) 1550
- [Tir96] J. Tirira, Y. Serruys, P. Trocellier: Forward Recoil Spectrometry, Plenum Press, New York, 1996.
- [Tsc70] C. Tschalär, H. D. Maccabee: Energy-Straggling Measurements of Heavy Charged Particles in Thick Absorbers, Physical Review B 1 (1970) 2863
- [Vav57] P. V. Vavilov: Ionization losses of high-energy heavy particles, Soviet Physics 5 (1957) 749
- [Whi87] H. J. Whitlow, G. Possnert, C. S. Petersson: Quantitative mass and energy dispersive elastic recoil spectrometry: Resolution and efficiency considerations, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 27 (1987) 448-457
- [Yan91] Q. Yang, D. J. O'Connor, Z. Wang: Empirical formulae for energy loss straggling of ions in matter, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 61 (1991) 149
- [Zha99] Y. Zhang, H. J. Whitlow, T. Winzell, I. F. Bubb, T. Sajavaara, K. Arstila, J. Keinonen: Detection efficiency of time-of-flight energy elastic recoil detection analysis system, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 149 (1999) 477-489



[Zha02] Y. Zhang, H. J. Whitlow: Response of Si p-i-n diode and Au/n-Si surface barrier detector to heavy ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 190 (2002) 383-386

[Zie04] J. F. Ziegler: SRIM-2003 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B 219 (2004) 1027

## Poglavlje X

### POPIS RADOVA

1. **Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis with a position sensitive detector**, Review of Scientific Instruments 81 (2010), doi: 10.1063/1.3356976

Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, Milko Jakšić, Natko Skukan

2. **Quantitative analysis of hydrogen in thin films using TOF ERDA spectroscopy**, Thin Solid Films 518 (2010), 2617-2622

Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, Milko Jakšić

3. **Stopping power of  $^{11}\text{B}$  in Si and  $\text{TiO}_2$  measured with a bulk sample method and Bayesian inference data analysis**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials & Atoms 268 (2010), 1768-1771

Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, Eduardo Alves, Nuno P. Barradas

4. **Three-dimensional imaging of carbon using an elastic scattering coincidence technique**, Journal of Applied Physics 105 (2009), 7

Ivančica Bogdanović Radović, Zdravko Siketić, Natko Skukan, Milko Jakšić

5. **Measurement and parametrization of proton elastic scattering cross-sections for nitrogen**, Journal of Applied Physics 104 (2008), 7

Ivančica Bogdanović Radović, Zdravko Siketić, Milko Jakšić, Alexander F. Gurbich

6. **Stopping power of different ions in Si measured with a bulk sample method and Bayesian inference data analysis**, AIP conference proceedings. 1099 (2008); 331-334

Nuno P. Baradas, Eduardo Alves, Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović

7. **Formation of Ge-nanocrystals in SiO<sub>2</sub> matrix by magnetron sputtering and post-deposition thermal treatment**, Superlattices and Microstructures 44 (2008), 4-5; 323-330

Uroš V. Desnica, Krešimir Salamon, Maja Buljan, Pavo Dubček, Nikola Radić, Ida-Dunja Desnica-Franković, Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović-Radović, Mile Ivanda, Sigrid Bernstorff

8. **Development of a time-of-flight spectrometer at the Ruđer Bošković Institute in Zagreb**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials & Atoms. 266 (2008), 8; 1328-1332

Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, Milko Jakšić

9. **New capabilities of the Zagreb ion microbeam system**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials and Atoms. 260 (2007), 1; 114-118

Milko Jakšić, Ivančica Bogdanović Radović, Mladen Bogovac, Vladan Desnica, Stjepko Fazinić, Marko Karlušić, Zvonko Medunić, Hideshi Muto, Željko Pastuović, Zdravko Siketić, Natko Skukan, Tonči Tadić

10. **Proton elastic scattering from aluminum for 120°, 150° and 165° in the energy interval from 2.4 to 5 MeV**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B - Beam Interactions with Materials and Atoms. 261 (2007), 1-2; 414-417.

Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, Natko Skukan, Milko Jakšić, A. R. Lopes Ramos

11. **Ion beam synthesis and characterization of Ge nanoparticles in SiO<sub>2</sub>**, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials & Atoms. 249 (2006), 843-846

Uroš V. Desnica, Maja Buljan, Pavo Dubček, Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, S. Bernstorff, U. Serincan, R. Turan

12. **Ion-induced electron emission ERDA with a nuclear microprobe**, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B - Beam interactions with materials and atoms. 231 (2005); 123-129

Ivančica Bogdanović Radović, Zvonko Medunić, Milko Jakšić, Zdravko Siketić, Natko Skukan

13. **H recoil cross-sections for 7-Li ions at 30° and 45° in the energy interval from 2.28 to 5.70 MeV**, Nuclear instruments & methods in physics research. Section B - Beam interactions with materials and atoms. 229 (2005), 2; 180-186

Zdravko Siketić, Ivančica Bogdanović Radović, Hideshi Muto, Milko Jakšić

## Poglavlje XI

### ŽIVOTOPIS

Rođen sam 12.06.1980. u Zaboku, Hrvatska. 1998. godine maturirao sam u Nadbiskupskoj klasičnoj gimnaziji u Zagrebu. Iste te godine upisao sam dodiplomski studij fizike, smjer inženjer fizike, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirao sam eksperimentalnu fiziku u prosincu 2003. obranom diplomskog rada: "Određivanje udarnih presjeka za raspršenje  $^7\text{Li}$  iona na jezgrama  $^1\text{H}$ ". Početkom 2004. sam zaposlen na radno mjesto stručnog suradnika u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova na Institutu Ruđer Bošković. U veljači 2004. upisao sam poslijediplomski studij iz nuklearne fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. 7.7.2004. postajem znanstveni novak na projektu Ministarstva znanosti: "Procesi interakcije ionskih snopova i nanostrukture".

Osnovno područje mog rada je primjena ionskih snopova za karakterizaciju i dubinsko profiliranje materijala. Tema doktorskog rada bila je konstrukcija i optimizacija TOF-ERDA spektrometra. TOF-ERDA spektroskopija zasniva se na istovremenom mjerenju energije i vremena proleta iona izbijenih iz mete s ulaznim ionskim snopom. Pored doktorskog rada bavio sam se i mjerenjem udarnih presjeka (krivulja pobuđenja) za elastična raspršenja  $^1\text{H}(^7\text{Li}, ^7\text{Li})^1\text{H}$ ,  $^{27}\text{Al}(^1\text{H}, ^1\text{H})^{27}\text{Al}$ ,  $^{14}\text{N}(^1\text{H}, ^1\text{H})^{14}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}(^4\text{He}, ^4\text{He})^{14}\text{N}$  na energijama od nekoliko MeV.

Voditelj sam "Co-ordinated Research" projekta (CRP) Međunarodne agencije za atomsku energiju pod naslovom: "Improvement of the reliability and accuracy of heavy ion beam nuclear analytical techniques". U sklopu CRP projekta bavim se mjerenjem zaustavnih moći ulaznih iona u različitim materijalima u svrhu poboljšanja IBA analitičkih metoda. Sudjelovao sam u organizaciji tri međunarodne konferencije: ICNMTA\_2004 u Dubrovniku, ISUA\_2005 u Dubrovniku, te EXRS\_2008 u Dubrovniku

Autor sam i koautor više znanstvenih radova objavljenih u priznatim međunarodnim časopisima. Neki od radova su prezentirani na međunarodnim konferencijama i objavljeni u zbornicima radova. Popis radova je priložen.

Služim se engleskim jezikom.